



**II Всероссийская молодежная
научная конференция
с международным участием**

ЭКОЛОГОБЕЗОПАСНЫЕ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

Улан-Удэ • 2014

Российский фонд фундаментальных исследований
Министерство образования и науки Российской Федерации
Бурятский государственный университет
Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук
Бурятское региональное отделение
Российского химического общества им. Д.И. Менделеева

ЭКОЛОГОБЕЗОПАСНЫЕ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

Материалы II Всероссийской
молодежной научной конференции
с международным участием
(Улан-Удэ, 15–17 мая 2014 г.)



ИЗДАТЕЛЬСТВО

Улан-Удэ

2014

УДК 54+574

ББК 24+2808

Э 40

Научный редактор

Е.Г. Хайкина, д-р хим. наук

Редакционная коллегия

О.М. Басович, канд. хим. наук, *Ю.М. Кадырова*, канд. хим. наук,

А.А. Савина, канд. хим. наук

*Материалы изданы при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(грант № 14-03-06823 мол_г_1)*

Э 40 **Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы:** материалы II Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием (Улан-Удэ, 15–17 мая 2014 г.) / науч. ред. Е.Г. Хайкина. – Улан-Удэ: Издательство Бурятского государственного университета, 2014. – 300 с. ISBN 978-5-9793-0657-5

В сборнике представлены материалы докладов II Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». В публикациях содержатся результаты исследований, посвященных получению новых перспективных соединений и материалов на их основе, разработке современных химических технологий, изучению и анализу реальных объектов, вопросам химико-биологического мониторинга.

Ecologically safe and resource-saving technologies and materials: proceedings of the II All-Russian youth scientific conference with the international participation (Ulan-Ude, May, 15th–17th, 2014) / sci. ed. E.G. Khaikina. – Ulan-Ude: Buryat State University Publishing Department, 2014. – 300 p. ISBN 978-5-9793-0657-5

In the collection the proceedings of the II All-Russian youth scientific conference with international participation «Ecologically safe and resource-saving technologies and materials» are presented. In the publications there are the results of researches, devoted to the obtaining of new promising compounds and materials on their basis, the development of modern chemical technologies, the study and analysis of real objects, the issues of chemical and biological monitoring.

УДК 54+574

ББК 24+2808

ISBN 978-5-9793-0657-5

© Бурятский госуниверситет, 2014

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЖИДКИХ ОТХОДОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

© А. А. Батоева, С. Л. Будаев

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

Добыча и переработка полезных ископаемых останутся и в перспективе одним из стратегических направлений экономики России. По запасам и добыче многих видов полезных ископаемых, в том числе благородных металлов, наша страна входит в группу мировых лидеров. Так, общая добыча и производство золота в РФ в 2013 г. увеличились на 12.6 % и составили 254.2 т. По данным GFMS и Союза золотопромышленников России, наша страна вышла на четвертое место (после Китая, Австралии и США) среди основных продуцентов золота. С 2002 г. наметилась устойчивая тенденция роста добычи золота из коренных месторождений. При этом с завершением разведки двух сверхкрупных месторождений (Сухой Лог и Наталкинское) доля коренных месторождений составила уже около 85 % запасов золота России. Наиболее значительная часть золоторудных месторождений локализована в регионах, расположенных к востоку от Урала. Благоприятная макроэкономическая ситуация способствовала интенсивному развитию отрасли – стало выгодно перерабатывать бедные, труднообогатимые руды, техногенные отвалы, вовлекать в эксплуатацию забалансовые запасы, прежде считавшиеся непригодными для рентабельной добычи по технологическим и экономическим причинам.

Несмотря на высокую токсичность и стоимость цианистого натрия цианидное выщелачивание на сегодняшний день является основным способом извлечения золота из руд и флотоконцентратов. Арсенал технологий извлечения металла пополнился такими методами, как «уголь в пульпе», кучное с цианированием, биологическое выщелачивание и др. При этом ежегодный расход цианида натрия в золотодобывающей отрасли России превышает

30 тыс. т или 250–300 т/т коренного золота. Золотоизвлекательные фабрики (ЗИФ), безусловно, могут быть отнесены к сложным химическим производствам с высоким удельным потреблением как воды, так и химических реагентов.

Сложные геоэкологические условия золотодобывающих регионов, а также возросшие экологические требования к хозяйственной деятельности горных предприятий делают вопросы, связанные с обеспечением экологической безопасности, а именно – инженерной защиты экосистем, прогнозирования, предупреждения и ликвидации последствий загрязнения окружающей среды при строительстве, эксплуатации, консервации и ликвидации горнообогатительных предприятий – важной народнохозяйственной и актуальной научной проблемой.

Наиболее радикальным решением проблемы предотвращения загрязнения водоемов сточными водами горноперерабатывающих производств, в частности предприятий по добыче и переработке рудного золота, является внедрение замкнутых систем производственного водоснабжения с организацией локальных схем очистки оборотных вод. Сточные и оборотные воды таких производств многокомпонентны и содержат в своем составе наряду с цианидами и другие высокотоксичные соединения (ионы цветных металлов, флотореагенты, флокулянты, тиоцианаты, тиосульфаты и т.д.). Внедрение водооборота требует проведения специальных исследований, разработки высокоэффективных методов очистки оборотных вод, обеспечивающих не только возврат воды необходимого качества, но и извлечение ценных компонентов.

В данном докладе представлены результаты по разработке и внедрению инновационной технологии обезвреживания токсичных загрязнителей оборотных и сточных вод ЗИФ, включающей комбинацию регенерационных и деструктивных методов очистки, обеспечивающей инженерную защиту природных экосистем при эксплуатации существующих или проектировании новых предприятий рудной золотодобычи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-08-50152, 08-08-00867, 14-05-31053 мол_a).

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ГИДРОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА (НА ПРИМЕРЕ БАССЕЙНА Р. СЕЛЕНГА)

© Е. Ж. Гармаев, Т. А. Борисова

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

Проблема обеспечения населения и экономики водными ресурсами становится наиболее острой проблемой современности. Возрастающие объемы водопользования создают экстремальные гидрологические ситуации, связанные с истощением, загрязнением водных объектов и нарушением их гидроэкологических функций, а также вредным воздействием вод на население и хозяйство. В связи с этим одним из наиболее важных и приоритетных направлений на сегодня становится обеспечение гидроэкологической безопасности территорий (ГЭБ).

Применительно к территории оз. Байкал необходимы более жесткие требования ГЭБ, которые определяются допустимыми диапазонами значений расходов и уровней воды, концентрацией различных растворенных веществ, мутности и температуры в замыкающих створах притоков при их впадении в озеро. Для рек бассейна оз. Байкал такие ограничения должны обеспечить достаточность водных ресурсов и надежное водоснабжение, приемлемое качество воды, низкий уровень угрозы опасных гидрологических процессов, сохранение всех водных объектов, стабильность существования водных и наземных экосистем.

Обеспечение условий сохранения природных экосистем и устойчивого экономического и социального развития бассейна р. Селенга требует введения ограничений для допустимых изменений водного, твердого, теплового и важнейших компонентов химического стока для целой системы речных створов, расположенных на его водосборной территории, причем эти ограничения должны быть увязаны между собой для исключения противоречий по показателям речного стока в различных створах. Таким образом, необходим учет интересов действующих и потенциальных водопользователей. Для каждого из основных компонентов химического стока помимо предельно допустимых

концентраций (ПДК) в замыкающем створе необходимо ввести систему более жестких дополнительных ПДК для расположенных выше по течению участков основной реки и ее притоков. Ужесточение требований к качеству воды снизу вверх должно обеспечить право всех водопользователей на реализацию своей квоты на экологически безопасный сброс загрязняющих веществ. Аналогичный принцип необходимо учитывать и при назначении других ограничений на характеристики речного стока. Совокупность таких ограничений и является количественным выражением требований ГЭБ безопасности бассейна р. Селенга.

Проведенный комплексный анализ водного режима рек трансграничного бассейна Селенги, внутригодового распределения стока, а также разработанный комплекс методик прогноза уровней воды позволили получить приближенную картину движения воды во всем бассейне, которая может быть описана схемой нарастания времени добегания речного стока от различных участков речных бассейнов до его впадения в оз. Байкал. Для оперативной оценки возможных негативных последствий хозяйственной деятельности разработана модель реакции речной системы на антропогенные нарушения гидрологического режима. Все это позволяет оперативно оценить возможное трансграничное загрязнение в результате единовременного (аварийного) попадания загрязняющих веществ в русловую сеть.

Отметим, что естественные изменения гидрологического режима рек приводят к возникновению рисков их негативного воздействия на население и объекты экономики. Наблюдается неуклонный рост экстремальности изменений характерных расходов и уровней воды, русловых процессов, ледовых явлений, нередко локальные и бассейновые проблемы изменения качества воды. Предупреждение или уменьшение рисков опасных гидрологических явлений обусловлено эффективностью мониторинга территории бассейна.

В связи с этим для снижения негативных последствий и возможного прогнозирования на примере наводнений в бассейне р. Селенга проведена оценка риска. Установлено, что затоплению подвергаются преимущественно земли сельскохозяйственного назначения, населенных пунктов, а также промышленности

и транспорта. Так, при наиболее высоких наводнениях площадь возможного поражения в бассейне только в российской ее части достигает 3123 км², из них 236.3 тыс. га территории сельхозугодий, что составляет 3.4 % территории бассейна и 9.5 % площади сельхозугодий; 112 населенных пунктов расположены в опасных зонах. Фактический временный вывод земель при наводнениях только в Бурятии достигают 480 км²/год, в том числе 36 тыс. га/год сельскохозяйственных земель. Экономический риск для сельскохозяйственной отрасли составляет 928.4 млн. руб./год, социальный риск – 3310.4 чел./год. Высокими значениями обладают территории непосредственно р. Селенга и р. Уда за счет высокой освоенности и концентрации населения. Создан ряд частных карт: удельного физического, социального и сельскохозяйственного рисков и интегральная карта риска для всего бассейна р. Селенга. Кроме того, проведен детализированный анализ селеопасности территории и развития русловых процессов.

В итоге разработаны научные основы рационального использования и охраны водных ресурсов трансграничного бассейна р. Селенга, создана единая база гидрологической информации; выполнена детальная оценка водных ресурсов, их пространственного распределения и временной изменчивости, разработана система региональных методик расчета и прогноза речного стока с учетом природных особенностей и гидрологической изученности региона; предложен метод прогнозирования нежелательных нарушений гидрологического режима рек под влиянием хозяйственной деятельности на основе модели реакции речной системы; предложены принципы совместного использования и охраны водных ресурсов главного притока оз. Байкал. Полученные результаты составляют научные, гидрологические основы для обеспечения ГЭБ бассейна р. Селенга и послужат построению долгосрочных и успешных российско-монгольских отношений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13–05–00922).

НАУКОЕМКАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНЫХ «ПОЛИХЛОРКАРБОГЕНОВ». ИЗ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В БИОАКТИВНЫЕ ЦИКЛОПЕНТАНОИДЫ

© М. С. Мифтахов

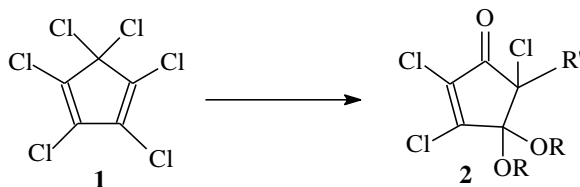
Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа

Разработка методов обезвреживания отходов хлорорганических производств, а также поиск приемлемых вариантов утилизации ряда хлорсодержащих мономеров (гексахлорбензол, гексахлорбутadiен, гексахлорциклопентадиен, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод и др.) – важные составляющие мероприятий, направленных на снижение экологической нагрузки на среду обитания людей.

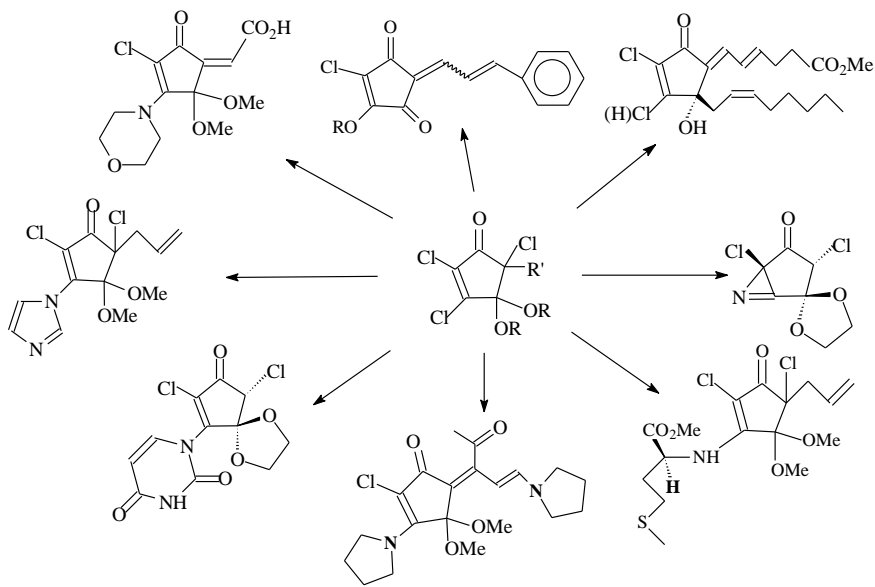
Ранее крупнотоннажный мономер гексахлорциклопентадиен (CpCl_6 , **1**) и его аддукты Дильса-Альдера применялись в качестве антипиренов, гербицидов, фунгицидов, инсектицидов и др. [1]. Сегодня эти экологически опасные средства запрещены к применению. Однако как «инструмент» (реагент) органического синтеза CpCl_6 и некоторые производные – достаточно популярные блоки в конструировании природных и не природных структур [2].

Иногда синтетически малопривлекательные соединения нестандартными превращениями могут быть трансформированы в качественно высокой «потенции» структуры с новыми возможностями и перспективами. Реализация подобной ситуации обсуждается на примере токсичного «аккумулятора» хлора CpCl_6 .

В докладе будут отражены разработанные в нашей лаборатории one-pot превращения CpCl_6 в новые полигетерофункционализированные хлорциклопентеноны **2** и их приложение в синтезе разнообразных биоактивных соединений циклопентенового ряда [3].



Приведенные ниже многочисленные примеры превращений хлорциклопентенонов и производных иллюстрирует динамику «облагораживания» токсичного CrCl_6 и целенаправленное превращение его в фармакологически перспективное «полигетерофункционализированное состояние». В этих подходах атомы хлора CrCl_6 выполняют роль своеобразных активирующих, направляющих и связующих элементов, обеспечивая тем самым эффективность и оригинальность подходов к физиологически активным природным и синтетическим соединениям.



Литература

1. Зефилов Н.С., Шестакова Г.Т., Курпиченок М.А. // М.: Изд-во МГУ. 1985. 212 с.
2. Khan F.A., Prabhudas B., Dash J. // J. Prakt. Chem. 2000. Vol. 342. № 5. P. 512.
3. Толстиков Г.А., Исмаилов С.А., Гималова Ф.А. и др. // Известия АН. Серия химическая. 2013. № 1. С. 225.

РАЗВИТИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ

© С. Ф. Солодовников

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск
Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет*

Для современного материаловедения характерен переход от эмпирического поиска к целенаправленному дизайну материалов. Такой дизайн основан на связях состав – структура – свойства, которые тесно связаны с задачами кристаллохимии и наиболее творческим ее аспектом – кристаллохимическим дизайном (КД) или «инженерией кристаллов». У его истоков стоял У. Барлоу, который на основе плотнейших упаковок шаров предсказал в 1883–1898 гг. структуры NaCl, CsCl, ZnS и др. Идеи плотнейшей упаковки, метод координационных полиэдров и пять принципов строения ионных кристаллов Л. Полинга сыграли важную роль в структурных исследованиях 1920–1930 гг., когда структуру нужно было «угадать», подтвердив затем построенную модель расчетом. Большое значение для развития КД и неорганической химии в целом имели открытия в 1940–60 гг. сегнетоэлектрических свойств BaTiO₃, алмазоподобных полупроводников, ферритов-гранатов и других практически важных соединений, на основе которых с помощью изоморфных замещений получены целые семейства родственных по строению материалов. В те же годы исследования структур ряда оксидов переходных металлов (MoO_{3-x}, TiO_{2-x}, фазы Ауривиллиуса и др.) показали, что они построены из одинаковых, но сдвинутых относительно друг друга блоков или из разных чередующихся и «сросшихся» слоев типа ReO₃, перовскита, PbO, NaCl и др. «Модульный» подход дал блестящие результаты в синтезе высокотемпературных сверхпроводящих сложных оксидов меди в 1980–1990 гг., большинство которых открыто благодаря структурному моделированию из слоев-модулей типа дефектного перовскита, NaCl, CaF₂ и других.

Современный КД имеет широкий арсенал приемов, среди которых можно выделить: 1) подбор изоморфных замещений, внедрений и вычитаний с целью модифицирования структуры; 2) направленный синтез новых фаз на основе структур-прототипов или сконструированных структурных моделей; 3) изменение симметрии структур за счет изоморфных замещений и других способов химического модифицирования; 4) применение эмпирических критериев устойчивости структур и связей «структура–свойство» для создания новых материалов; 5) стабилизация дефектных и неустойчивых фаз с помощью замещения и/или внедрения.

Отмеченные направления проиллюстрированы примерами молибдатов и вольфраматов, принадлежащих семействам перовскита, NASICON, аллюодита, пальмиерита, II- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$, $\alpha\text{-K}_2\text{Y}(\text{WO}_4)_2$, пирохлора, гексагональной вольфрамовой бронзы. Для разработки новых функциональных материалов на основе этих соединений могут быть полезны применение нетрадиционных методов синтеза и переход к исследованию новых типов тройных молибдатных и вольфраматных систем, в частности, более активное изучение фазообразования в тройных оксидных системах $\text{AO}_m\text{-BO}_n\text{-XO}_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$). Большие возможности дает выявление гомологических рядов структур, а также введение в состав молибдатов и вольфраматов других анионов, особенно иного заряда и строения, что позволит не только модифицировать уже известные фазы и увеличить их изоморфную емкость, но и получить смешанноанионные соединения и материалы с новыми структурами и свойствами. Отмечено явление структурной и термической стабилизации ряда тройных молибдатов путем внедрения-замещения лития и других катионов. Это может быть использовано для направленной модификации и повышения устойчивости фаз с нужным строением, вплоть до достижения конгруэнтного плавления.

В качестве хорошей теоретической базы для оценки степени нестабильности структуры, выявления центров (атомных позиций) такой неустойчивости, подбора стабилизирующих добавок и для других целей КД может быть использована концепция валентных усилий. На основе расчетов карт сумм валентных усилий для ряда

соединений семейств $\text{II-Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$, пальмиерита и аллюодита удается выявить пути транспорта мобильных щелочных ионов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-00298 и 13-03-01020).

ГИДРОХИМИЯ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА

© В. В. Хахинов

Байкальский институт природопользования СО РАН

Бурятский государственный университет

г. Улан-Удэ

Формирование гидрохимического состава природных вод зависит от многих факторов и процессов. Применительно к зоне гипергенеза к таким факторам обычно относят климат, рельеф, тип горных пород, наличие органического вещества и микроорганизмов, а также производные характеристики – осадки, испарение, температуру, проницаемость, водообмен и т.д. К процессам относят растворение, выщелачивание, обменные реакции, испарительные концентрации, сорбцию, смешение, гидролиз и др. Различное сочетание этих факторов и процессов в конкретных условиях определяет тот или иной химический состав и степень минерализации природных вод.

Из перечисленных факторов в Байкальском регионе к наиболее важным принадлежат минералогический состав водовмещающих пород, геохимическая обстановка, миграция макро- и микро-элементов и интенсивность водообмена. Доминирующими коренными породами здесь являются гранитоиды и базальты.

В докладе приводятся результаты исследований формирования компонентного и количественного составов природных вод региона – рек, впадающих в озеро Байкал, минеральных источников, пресных и соленых озер. Особое внимание уделено экологии водных объектов, определению основных загрязняющих компонентов речных вод, изучению качества воды бассейна реки

Селенга и ее основных притоков на всем протяжении от Монголии до впадения в озеро Байкал. Определены основные промышленные и сельскохозяйственные предприятия Монголии и Республики Бурятия, являющиеся источниками загрязняющих веществ антропогенного происхождения, в том числе, недостаточно очищенных стоков.

Изучен макро- и микроэлементный, газовый состав основных типов минеральных вод региона, определена их гидрохимическая типизация и дана бальнеологическая оценка ряда отдельных, перспективных для освоения минеральных источников, возможности их рационального использования.

Определены гидрохимические характеристики минерализованных озер региона. Выявлены механизмы биогенного образования и разрушения минералов в содовых озерах, сорбции и концентрирования химических элементов. Показана возможность извлечения многих полезных минеральных компонентов и разнообразных биоресурсов, что определяет их высокую информативную значимость и потенциальный экономический интерес.

СЕКЦИЯ 1

НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ CaYb_2S_4

© Б. А. Ананченко, Л. А. Калинина, Ю. Н. Ушакова,
М. А. Пентин

Вятский государственный университет, г. Киров

Дефектные фазы на основе титтербиата кальция кристаллизуются в ромбической решетке типа Yb_3S_4 и интересны как потенциальные сульфидпроводящие ТЭ.

Высокотемпературным синтезом получены образцы в системе Ca-Yb-S на квазибинарном разрезе $\text{CaS-Yb}_2\text{S}_3$. В качестве оксидной шихты использовали CaO и Yb_2O_3 , полученные керамическим и цитратно-нитратным методами. Синтез проводили при температуре 1423 К в течение 10 ч в потоке $\text{Ar} + \text{CS}_2$ (2.8 л/ч). После синтеза образцы тщательно растирали и таблетировали для последующего гомогенизирующего отжига в схожих условиях.

Полноту сульфидирования контролировали методами рентгенофазового и энергодисперсионного анализов.

Оксиды, полученные цитратно-нитратным методом, имеют размер кристаллитов порядка 20–40 нм. При сульфидировании данного прекурсора образцы достигают гомогенности уже на стадии синтеза. Размер зерен сульфидного материала после синтеза составляет 2–3 мкм и при последующем отжиге дальнейшего роста не происходит вне зависимости от предыстории подготовки оксидной шихты.

РФА образцов показал: при синтезе из оксидной шихты состава x мол. % $\text{Yb}_2\text{O}_3 - (100-x)$ мол. % CaO формируется однофазный сульфид СТ Yb_3S_4 , если $x = 50 \div 80$ мол. %. При условии $x = 90 \div 95$ мол. % получены образцы, содержащие в качестве второй фазы $\epsilon\text{-Yb}_2\text{S}_3$. В случае $x < 50$ мол. % образцы также двухфазны: основной фазой является CaYb_2S_4 ; рефлексы примесной фазы, вероятно, могут быть отнесены к гексагональной элементарной решетке, пр. гр. $R\bar{3}m$, согласно работе авторов [1]. Таким образом, можно говорить об образовании области твердого раствора на базе тернарного сульфида CaYb_2S_4 со сверхстехиометрическим содержанием иттербия.

Исследование электропроводности образцов двухзондовым методом на переменном токе частотой 100 кГц в интервале температур 393–883 К показало, что методика приготовления оксидной шихты мало влияет на электролитические свойства сульфидных материалов. Однако более детальное изучение электропроводности методом импедансометрии выявило у образцов с керамической предысторией наличие заметной межзеренной составляющей.

Известно, что тернарный сульфид CaYb_2S_4 кристаллизуется в СТ Yb_3S_4 ($\text{Yb}^{2+}\text{Yb}^{3+}_2\text{S}_4$) (пр. гр. *Pnma*). Атомы металла в структуре Yb_3S_4 занимают две независимые кристаллографические позиции. Yb^{3+} находится в октаэдрическом окружении из атомов серы ($\text{KЧ} = 6$). Бесконечные колонки из стоящих друг на друге октаэдров YbS_6 направлены вдоль оси $\langle 010 \rangle$. Пространство между колонками заполнено атомами Yb^{2+} , находящимися в центре треугольной одношапочной призмы, образованной атомами серы ($\text{KЧ} = 7$).

В настоящей работе методом полнопрофильного анализа Ритвелда (ПО JANA 2006) по данным порошковой дифракции определены параметры элементарной решетки ТР на основе CaYb_2S_4 , уточнены координаты и заселенности тяжелых атомов. Расчет показал, что позиция Me^{2+} является смешанной для Ca^{2+} и Yb^{2+} , а с увеличением содержания иттербия растет число дефектов в данной подрешетке.

Определить заселенность позиций серы в этом исследовании не удалось. Однако предварительные данные по изучению изменения параметров элементарной ячейки в зависимости от температуры при условии установления равновесия сульфид – газ указывают на наличие дефектов в подрешетке серы, что согласуется с результатами, приведенными в работе [2].

Литература

1. Кузьмичева Г.М., Андреев О.В., Абдрахманов Э.С. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48, № 2. С. 320.
2. *Chevalier R., Laruelle P., Flahaut J.* // Bull. Soc. Franc. Miner. Cryst. 1967. Vol. 90. P. 564.

НОВЫЕ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА ВО ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ



© С. М. Багхери, Г. М. Шукурова, М. Б. Бабанлы

Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан

Халькогениды серебра с элементами подгруппы германия и многокомпонентные фазы на их основе являются перспективными функциональными материалами, обладающими полупроводниковыми, фотоэлектрическими, акустооптическими и термоэлектрическими свойствами [1–3].

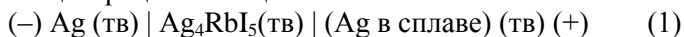
Согласно имеющимся литературным данным [1], квазибинарные системы $\text{Ag}_2\text{X}-\text{A}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{A}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) характеризуются образованием ряда тройных соединений, в том числе конгруэнтно плавящихся $\text{Ag}_8\text{A}^{\text{IV}}\text{X}_6$.

В данной работе с целью получения новых многокомпонентных халькогенидных фаз на основе тройных соединений $\text{Ag}_8\text{A}^{\text{IV}}\text{X}_6$ и $\text{Ag}_2\text{A}^{\text{IV}}\text{X}_3$ исследованы фазовые равновесия во взаимных системах $2 \text{Ag}_2\text{S} - \text{A}^{\text{IV}}\text{Se}_2 \leftrightarrow 2 \text{Ag}_2\text{Se} - \text{A}^{\text{IV}}\text{S}_2$.

Исходные бинарные и тройные соединения синтезировали сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах в двухтемпературном режиме. Температура «горячей зоны» была на 20–50 К выше точки плавления синтезируемого соединения, «холодной зоны» – 700 К (сульфиды) и 900 К (селениды). Полученные соединения идентифицировали методами ДТА и РФА.

Сплавы исследуемых систем синтезировали также методом сплавления в условиях вакуума из предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений. После сплавления литые образцы были дополнительно отожжены при 800 К в течение 1000 ч.

Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-74), и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker), а также измерением микротвердости (микротвердомер ПМТ-3) и ЭДС концентрационных цепей типа



в интервале температур 300–380 К.

На основании экспериментальных данных построили некоторые политермические сечения, изотермические разрезы при 300 и 800 К фазовых диаграмм, а также проекции поверхностей ликвидуса обеих взаимных систем.

Установлено, что обе системы являются обратимо-взаимными, т.е. не имеют стабильной диагонали. Квазибинарными оказались только разрезы $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{--Ag}_8\text{GeSe}_6$ и $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_8\text{SnSe}_6$, которые характеризуются неограниченной взаимной растворимостью высокотемпературных кубических модификаций компонентов. При этом параметры решетки твердых растворов практически линейно зависят от состава. Кривые зависимости микротвердости проходят через пологий максимум, что подтверждает однофазность сплавов и непрерывное изменение их состава.

Образование твердых растворов в системе $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{--Ag}_8\text{GeSe}_6$ сопровождается сильным уменьшением температур полиморфных превращений соединений Ag_8GeS_6 (490 К) и Ag_8GeSe_6 (320 К). При комнатной температуре сплавы с составами 30–80 мол. % Ag_8GeSe_6 имеют кубическую структуру, а более богатые исходными соединениями кристаллизуются в структурах их низкотемпературных модификаций.

В системе $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_8\text{SnSe}_6$ при комнатной температуре растворимость на основе низкотемпературных форм исходных соединений составляет ~25 мол. % Ag_8SnSe_6 и ~65 мол. % Ag_8SnS_6 .

Построенные фазовые диаграммы могут быть использованы для синтеза и выращивания монокристаллов твердых растворов заданного состава.

Литература

1. *Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А., Абишев В.Т.* Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ. 1993. 342 с.
2. *Belandria E., Fernandez B.J.* // Jpn. App. Phys. 2000. Vol. 39. P. 293.
3. *Fujikane M., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S.* // J. All. Comp. 2005. Vol. 396. P. 280.
4. *Hu W.Q., Shi Y.F., Wu L.M.* // Cryst. Growth Des. 2012. Vol. 12. P. 3458.

НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ СИЛИКАТ АПАТИТА ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

© А. А. Васин, М. Г. Зуев

*Институт химии твердого тела УрО РАН
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
г. Екатеринбург*

В данной работе исследованы люминесцентные характеристики соединений с общей формулой $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_{26}$, где $x = 0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1, 0.13, 0.15$ (1). Фазы синтезированы с использованием растворного метода. Исходные материалы CaCO_3 , Eu_2O_3 были растворены в концентрированной азотной кислоте ($\omega \% = 70$). Одновременно с этим в водном растворе аммиака при нагревании растворили GeO_2 . После того как азотнокислый раствор был смешан с раствором оксида германия, к полученной смеси добавили SiO_2 в виде мелкодисперсного порошка. После упаривания при температуре 120°C в течение 3 ч образовался белый твердый ксерогель, который затем был отожжен при температурах $300\text{--}900^\circ\text{C}$ со скоростью подъема температуры $50^\circ\text{C}/\text{ч}$ (при 900°C образцы выдерживались в течение 22 ч). Полученный порошок был спечен при температуре 1400°C в течение 25 ч.

Аттестация образцов проводилась при помощи методов рентгенофазового и энергодисперсионного анализов. Изучением рентгенограмм синтезированных образцов установлено, что соединения (1) образуют фазы со структурой силикат апатита (пр. гр. $P6_3/m$). Энергодисперсионный анализ (EDX) показал наличие нестехиометрии по кислороду в указанных образцах, поэтому более корректная форма записи химического состава соединений (1) – $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_{26-\delta}$.

Для изучения люминесцентных характеристик рассматриваемых кристаллофосфоров записаны спектры люминесценции и возбуждения. Разложение невырожденного электродипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ на Гауссианы, в результате которого на спектрах люминесценции образцов можно наблюдать два пика,

соответствующих длинам волн 576 и 578 нм, позволяет предположить наличие двух типов оптических центров, образованных ионами Eu^{3+} . При соотношении рассчитанных значений интегральной интенсивности и коэффициента асимметрии кристаллического поля $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$,

где

$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ – интенсивность запрещенного электродипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$,

$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ – интенсивность разрешенного магнитодипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$,

установлено, что наиболее интенсивным образцам, с концентрацией германия $x = 0.1$ и $x = 0.15$, соответствует наиболее низкая симметрия позиций оптических центров ($R = 3.559$ и 3.573 , соответственно).

На спектрах возбуждения видны три полосы, относящиеся к переходу $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$, что свидетельствует о трехфононном рассеивании безызлучательного перехода $^5D_1 \rightarrow ^5D_0$. Интенсивность полос возбуждения, соответствующих внутрицентровым $f-f$ -переходам, выше интенсивности широкой полосы, соответствующей состоянию с переносом заряда. Это указывает на то, что наиболее эффективным способом возбуждения полученных образцов является возбуждение длинами волн, лежащими в ближней УФ и видимой части спектра. Данная особенность соединений $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6(1-x)}\text{Ge}_{6x}\text{O}_{26-\delta}$ обуславливает возможность их возбуждения промышленными светодиодами – источниками УФ-излучения, работающими в диапазоне длин волн 300–400 нм.

Морфология соединений (1) исследовалась при помощи метода растровой электронной микроскопии. Обнаружена склонность зерен к агломерации. Поликристаллы имеют средний размер 2.5 мкм и призматическую вытянутую форму. Также обнаружены частицы сферической формы. При помощи оборудования для EDX установлено, что частицы правильной формы имеют большое количество Si, распределенного по поверхности зерна.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного проекта 12-М-23-2007 и Программы ОХНМ (проект 12-Т-3-1009).

БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЕ УПРАВЛЯЕМЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

© В. Ш. Алиев, С. Г. Бортников, И. А. Бадмаева

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
г. Новосибирск*

Известно, что в кристаллических пленках VO_2 при температурах около 68°C наблюдается фазовый переход (ФП) полупроводник-металл [1], сопровождаемый структурным переходом Пайерлса с изменением симметрии решетки от моноклинной до тетрагональной. Наносекундная динамика ФП при инициировании фотонной засветкой или электрическим полем показывает, что ФП может быть и переходом Мотта, известным для сильно коррелированных электронных систем. Различие в этих механизмах проявляется в динамике ФП, которую можно наблюдать в пленках VO_2 при автоколебаниях, обнаруженных в 1975 г. [2] и в настоящее время слабо изученных.

Исследования были проведены на поликристаллических пленках VO_2 , выращенных на сапфировых подложках. В области ФП проводимость пленок изменялась более чем в 10^3 раз. На основе выращенных пленок методами фотолитографии и плазмохимического травления были приготовлены микроструктуры $\text{Au}/\text{Ni}/\text{VO}_2/\text{Ni}/\text{Au}$ (рис. 1, а). Автоколебания исследовались в схеме с последовательным микроструктуре

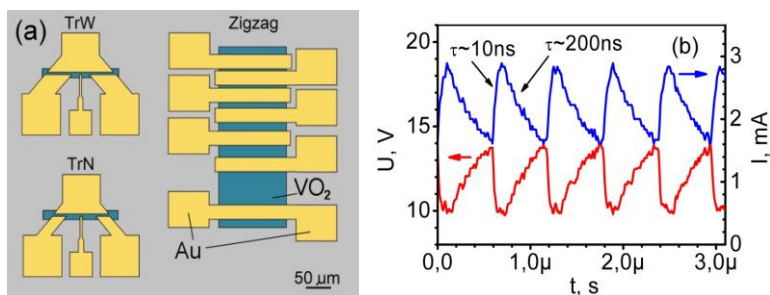


Рис.1. Изготовленные микроструктуры с пленкой VO_2 (а); осцилляции тока и напряжения на микроструктуре TrN (б).

сопротивлением R и источником напряжения U_s . Период автоколебаний включал в себя быстропротекающий процесс с характерным временем около 10 нс (разрушение моттовского диэлектрика) и медленный экспоненциальный процесс (структурный переход Пайерлса) с постоянной времени, определяющей частоту осцилляций. (рис. 1, *b*).

Изменяя напряжение источника U_s можно было управлять частотой переключений (рис. 2, *b*). Максимальная достигнутая нами

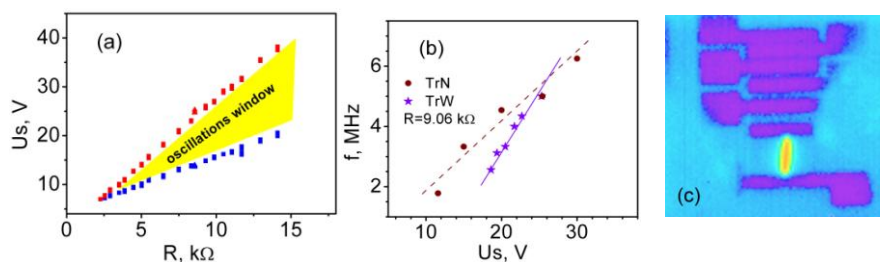


Рис. 2. Окно существования осцилляций в переменных U_s – R (*a*); зависимость частоты осцилляций от напряжения источника U_s для структур TrN и TrW (*b*); образование узкого разогретого канала в пленке VO_2 (микроструктура Zigzag) (*c*).

частота осцилляций составила ~ 6 МГц. Так как структурный переход Пайерлса связан с тепловыми процессами, то были проведены исследования теплового поля микроструктуры с помощью ИК-микроскопа. Установлено, что в отличие от существующего в литературе представления о равномерном и слабом разогреве всей микроструктуры при осцилляциях [3], в микроструктурах присутствовал локальный канал протекания тока (рис. 2, *c*), средняя температура которого значительно превышала температуру ФП (более $100^\circ C$).

Литература

1. *Morin F. J.* // *Phys. Rev. Lett.* 1959. Vol. 3. P. 34.
2. *Taketa Y., Kato F., Nitta M., Haradome M.* // *Appl. Phys. Lett.* 1975. Vol. 27. P. 213.
3. *Driscoll T., Quinn J., DiVentra M. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 86. P. 094203.

ЭФФЕКТИВНЫЕ АМОРФНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ВИТЛОКИТОПОДОБНЫХ ФОСФАТОВ

© **М. Н. Белицкая, Д. В. Дейнеко, А. Е. Савон**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

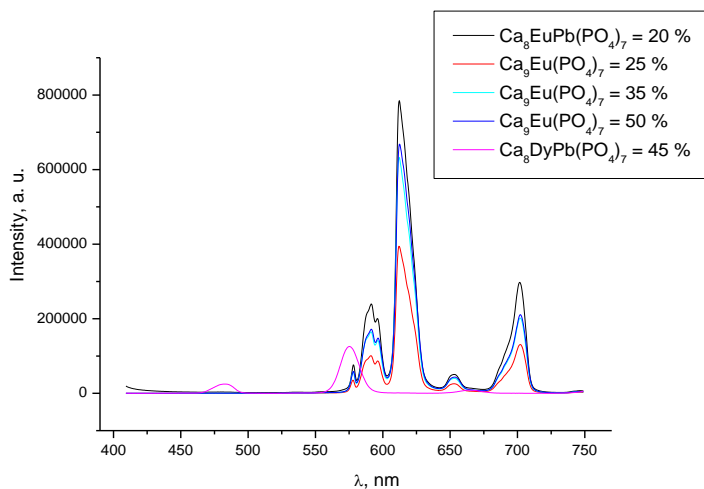
Высококонтрированные по люминесцирующим ионам материалы в кристаллическом и стеклообразном состояниях представляют значительный технический интерес в качестве перспективных лазерных сред, а также в роли источников для высокоэффективного светодиодного освещения заданного спектрального состава [1]. Получившие широкое распространение монокристаллы и порошки на основе иттрий-алюминиевого граната содержат дорогостоящий иттрий и не могут быть использованы для массового производства, в то время как шеелитоподобные молибдаты, как правило, не обладают достаточной люминесцентной активностью. Указанных недостатков лишены имеющие структуру минерала витлокита фосфаты и ванадаты, содержащие РЗЭ.

Структурный тип витлокита характеризуется полярной пространственной группой $R3c$. В структуре присутствуют шесть кристаллографических позиций, в которых располагаются катионы Ca^{2+} . Частичное замещение Ca^{2+} на ионы РЗЭ приводит к появлению у подобных веществ ярко выраженных люминесцентных свойств [2]. Кроме того, значительным преимуществом многих фосфатов и ванадатов является относительная легкость изготовления на их основе стекол и стеклокерамик. Нами показана принципиальная возможность получения стеклообразных и стеклокристаллических материалов на основе Eu^{3+} - и Dy^{3+} -содержащих фосфатов в случае их растворения в легкоплавких стеклах боратной и боросиликатной систем.

Получен ряд твердых витлокитоподобных растворов составов $Ca_8DyPb(PO_4)_7$, $Ca_8EuPb(PO_4)_7$, $Ca_9Eu(PO_4)_7$ методом твердофазного синтеза, а также легкоплавкое боратное стекло G . Проведена механическая гомогенизация смесей порошков витлокита и стекла G и проверена их совместная плавка в интервале температур 1200–1500°C в последующей закалкой на металлическую плиту.

При $T = 1200^\circ\text{C}$ для смеси $(1-x)\text{Ca}_8\text{PbLn}(\text{PO}_4)_7 : x\text{G}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Eu}$) установлена нижняя граница образования прозрачных стекол при $x = 0.25$ % мас. При $T = 1500^\circ\text{C}$ прозрачные материалы получены для составов до $x = 0.50$ % мас.

Исследованы люминесцентные свойства полученных стекол. Установлено, что интенсивность люминесценции стекол, полученных из $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$, пропорциональна содержанию витлокитоподобного фосфата в реакционной смеси (рис.).



Спектры люминесценции стекол, включающих указанное содержание витлокитоподобного фосфата в исходной шихте (мас. %), при возбуждении на длине волны 395 нм.

Люминесцентная активность стекол, содержащих в исходной шихте $\text{Ca}_8\text{PbLn}(\text{PO}_4)_7$, оказалась выше по сравнению с составами с $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$, что согласуется с данными для кристаллических образцов [3]. Спектр люминесценции образцов, содержащих Dy, отличается от спектров Eu-содержащих образцов, так как Dy^{3+} имеет максимум возбуждения люминесценции на длине волны 365 нм, отличной от использованной. Максимумы на спектре излучения соответствуют переходам $4f-4f$ катионов Eu^{3+} . Запрещенный для изолированного иона Eu^{3+} переход ${}^5D_0-{}^7F_0$ является люминесцентно активным и присутствует в спектре благодаря нецентросимметричному положению этого иона

в структуре витлокита, по-видимому, фрагментарно сохраняющемся и в частично аморфизованном состоянии.

Литература

1. Hench L.L., Best S.M. // Biomaterials Science (Third Edition). 2013. No. An Introduction to Materials in Medicine. P. 128.
2. Лазорьяк Б.И. и др. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36, № 3. С. 702.
3. Deyneko D.V., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I. // Abstracts Book of ECSSC14 European Conference on Solid State Chemistry, Bordeaux (France). 2013. P. 264.

СХЕМЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ С ИНКОНГРУЭНТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

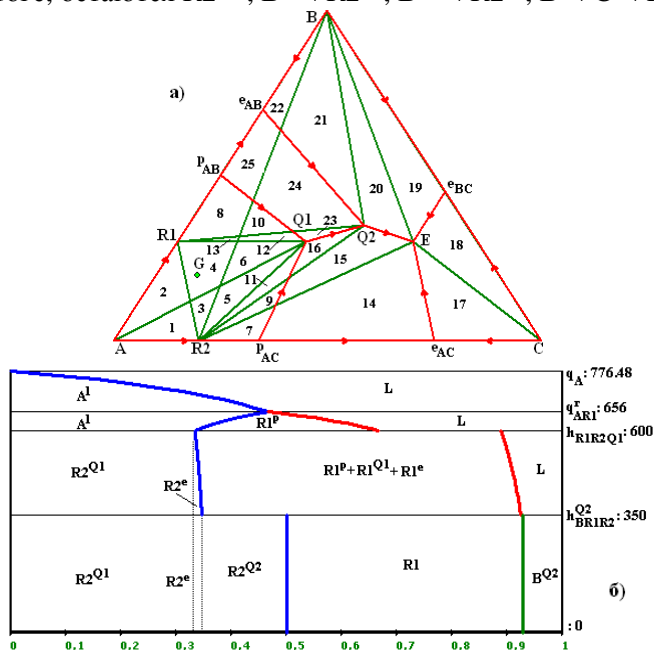
© А. И. Вандышева¹, В. И. Луцьк^{1,2},
В. П. Воробьева², О. Г. Сумкина²

¹ Бурятский государственный университет

² Институт физического материаловедения СО РАН
г. Улан-Удэ

Для уточнения фазового и конгломератного состава микроструктуры x -у проекция фазовой диаграммы проецированием поверхностей разбивается на поля, которые различаются фазовыми реакциями и схемами кристаллизации (рис., а). Визуально проследить картину кристаллизации составов, принадлежащих разным полям, помогают диаграммы материального баланса (рис., б) и сопровождающие их таблицы (табл.). Так, проекции поверхностей T - x -у диаграммы с двумя инконгруэнтно плавящимися соединениями R1 и R2 разбивают концентрационный треугольник на 25 полей (рис., а) в зависимости от последовательности фазовых реакций: первичной $L \rightarrow I^1$ и вторичной эвтектической $L \rightarrow I^c + J^c$ кристаллизаций, моновариантных $L + A^1 \rightarrow R_i^p$ перитектических и невариантных квазиперитектических $Q1: L + A \rightarrow R1^{Q1} + R2^{Q1}$ и $Q2: L + R1 \rightarrow B^{Q2} + R2^{Q2}$ и эвтектической $E: L^E \rightarrow B^E + C^E + R2^E$ реакций, постперитектических первичной

$L \rightarrow R_i^{1n}$ и вторичной $L \rightarrow R_1^{en} + R_2^{en}$, $L \rightarrow R_2^{en} + B^{en}$ кристаллизаций ($i = 1, 2$). Например, на поле 12 проецируются 6 поверхностей, что приводит к схеме кристаллизации $A^1-p-R_1^{1n}-en(R_1R_2)-Q_2-en(BR_2)-E$, после выполнения которой в микроструктуре остаются кристаллы B , R_2 , C . Кристаллы A^1 уходят после завершения реакции Q_1 , кристаллы R_1^p , R_1^{1n} , R_1^{er2} расходятся при реакции Q_2 . В итоге, остаются R_2^{er1} , $B^{Q_2} + R_2^{Q_2}$, $B^{er2} + R_2^{eB}$, $B^E + C^E + R_2^E$.



Концентрационные поля (а) и диаграмма материального баланса сплава G(0.7, 0.2, 0.1) (см. табл.) в поле 4 (б).

В итоге, каждое из 25-ти полей обладает уникальной последовательностью кристаллизации, а каждая из 25-ти схем формирует собственную микроструктуру, отличную от других набором входящих в ее состав кристаллов различного происхождения за исключением совпадающей микроструктуры полей 12 и 23. При конкуренции между крупными первичными и дисперсными кристаллами другого происхождения практический интерес представляют поля 8, 13 и 25.

Фазовый состав сплава G(0.7, 0.2, 0.1) (см. рис.)

<i>T</i>	Фазовая область	Доли фаз с учетом их происхождения
776.5	L	L = 1, A = 0
656	L+A	L = 0.53, A ¹ = 0.47
600	L+A+R1	L = 0.33, A ¹ = 0.34, R1 ^P = 0.33
600	L+A → R1+R2	L = 0.12, R1 ^P = 0.33, R1 ^{Q1} = 0.22, R2 ^{Q1} = 0.33
350	L+R1+R2	L = 0.07, R1 ^P = 0.33, R1 ^{Q1} = 0.22, R1 ^e = 0.02, R2 ^{Q1} = 0.33, R2 ^e = 0.01
350	L → B+R1+R2	B ^{Q2} = 0.07, R1 = 0.43, R2 ^{Q1} = 0.33, R2 ^e = 0.02, R2 ^{Q2} = 0.15

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты № 14-08-00453-а и 14-08-31468-мол-а).

НОВЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТА КАЛЬЦИЯ-ВИСМУТА

© Д. А. Бескорвайная, Н. Г. Дорбаков, Е. П. Мошкин,
Д. В. Дейнеко

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

В настоящее время неорганические материалы с витлокитоподобной структурой находят широкое применение благодаря наличию у них комбинации люминесцентных, нелинейно-оптических и родственных свойств. Также соединения на основе витлокитной матрицы обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Так, для них характерен эффект генерации второй гармоники (ГВГ), что значимо, например для создания новых источников лазерного излучения. Кроме того, структура типа витлокита является перспективной матрицей для реализации ценных люминесцентных свойств катионов РЗЭ-ряда за счет оптимального расстояния между центрами свечения.

Витлокитоподобные твердые растворы Ca_{8-x}Pb_xZnBi(VO₄)₇, Ca_{8-x}Pb_xCdBi(VO₄)₇, Ca_{8-x}Pb_xMgBi(VO₄)₇, Ca_{9-x}Pb_xBi(VO₄)₇, 0.5 < x < 1.5 получены твердофазным методом в виде порошков и керамики. Синтез проводился из стехиометрических смесей CaCO₃, PbO, V₂O₅, ZnO, MgO, CdO, Bi₂O₃ при температуре 900°C

в течение 150 часов с промежуточными перетираниями. Методом РФА доказана однофазность полученных веществ.

Параметры и объем элементарной ячейки для синтезированных составов закономерно возрастают при увеличении концентрации свинца в твердом растворе. Аномалии на зависимостях $a(x)$, $c(x)$ объясняются за счет эффекта электрострикции – изменения линейных параметров при приложении электрического поля.

Твердые растворы кристаллизуются в полярной пространственной группе $R3c$ и обнаруживают сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства. При этом наблюдается увеличение эффекта ГВГ в зависимости от увеличения содержания свинца для систем $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{ZnBi}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{CdBi}(\text{VO}_4)_7$, а в системе $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{MgBi}(\text{VO}_4)_7$ интенсивность сигнала второй гармоники имеет максимум для состава с $x = 1$ (табл.).

Зафиксировано значительное увеличение нелинейно-оптических свойств при введении трех типов катионов и совместном заселении позиций $M1 - M3$ по сравнению с ранее изученными $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Bi}_x(\text{VO}_4)_7$ [2]. По-видимому, введение двух высокополяризуемых катионов Pb^{2+} и Bi^{3+} в ванаданты системы увеличивает рыхлость структуры, а размещение катионов Mg, Zn, Cd с $r < r(\text{Ca}^{2+})$ в позиции $M5$ обеспечивает дополнительное пространство для реализации резко ассиметричного пространственного расположения неподеленной электронной пары, которая, как известно, является основным механизмом, обеспечивающим рекордные значения оптической нелинейности.

Интенсивность сигнала ГВГ в системах $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}_{1,2,3}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ ($M_{1,2,3} - \text{Zn, Cd, Mg}$) в зависимости от содержания свинца x

x	M_1	M_2	M_3
0.5	35	140	250
1.0	70	410	300
1.5	100	450	5

Температура фазовых переходов снижается при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$. Так, для ванадата $\text{Ca}_{6,5}\text{Pb}_{1,5}\text{CdBi}(\text{VO}_4)_7$ температура Кюри составляла 600°C , в то время как для $\text{Ca}_8\text{CdBi}(\text{VO}_4)_7$ $T_c = 727^\circ\text{C}$ [3], а для $\text{Ca}_8\text{PbBi}(\text{VO}_4)_7$ $T_c = 635^\circ\text{C}$. Это отвечает

сохранению подвижности тетраэдров VO_4^{3-} , находящихся на оси c , при фазовом превращении до более низких температур.

Впервые полученные витлокитоподобные ванадаты демонстрируют высокие значения нелинейно-оптической активности, что представляет технический интерес для создания материалов на их основе.

Литература

1. Powder Diffraction File. Cards: 50-340, 45-345, 45-338, 50-1773, 49-503. JCPDS. ICDD. 1601 Park Lane. Swarthmore. PA 19081.
2. *Барышникова О.В.* Новые сегнетоэлектрики и ионные проводники в структурном семействе витлокита. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2005. 129 с.
3. *Воронцова О.Л., Малахо А.П., Морозов В.А. и др.* // Журн. орган. химии. 2004. Т. 49, № 12. С. 1932.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАЦИЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ БИОПОЛИМЕРАМИ

© Н. С. Борисова, Ю. С. Зимин, А. Г. Мустафин
Башкирский государственный университет, г. Уфа

В настоящее время биополимеры пектин и арабиногалактан широко используются в медицине в качестве заменителей плазмы крови, при лечении ран и ожогов, отравлений тяжелыми металлами, в качестве вспомогательных веществ при изготовлении многих лекарственных препаратов. Не менее перспективным является использование модифицированных полисахаридов, полученных озонированным окислением в водной среде, в качестве матриц-носителей при изготовлении лекарств пролонгированного действия.

В качестве объектов исследования использовали цитрусовый и яблочный пектины, а также арабиногалактан Сибирской лиственницы. Окисленные фракции пектинов получали озонированным окислением 1 % мас. растворов биополимеров в стеклянном термостатируемом реакторе барботажного типа со скоростью подачи озон-кислородной смеси 6.3–6.4 л/ч

при температуре 70°C в течение 25–30 мин. Водный раствор арабиногалактана с концентрацией 10 % мас. окисляли 2 часа при температуре 90°C и скорости барботаж озоно-кислородной смеси 6.0 л/ч. По окончании реакций окисленные фракции пектинов и арабиногалактана осаждали ацетоном при соотношении объемов реакционной смеси и ацетона 1 : 2. Молекулярные массы вычисляли по величинам характеристической вязкости с использованием уравнения Марка-Куна-Хаувинка.

Исследовано комплексообразование окисленных биополимеров с урацилом и его производными, обладающими широким спектром биологической активности. Взаимодействие окисленных пектинов и арабиногалактана с урацилами изучали в водной среде при комнатной температуре. Методом ультрафиолетовой спектроскопии установлено, что добавление окисленных биополимеров к водным растворам урацилов приводит к гипсохромным сдвигам максимумов поглощения в областях 200–220 и 255–275 нм и увеличению интенсивностей пиков полос поглощения, что свидетельствует об образовании комплексных соединений.

Состав комплексов, определенный методами изомолярных серий и молярных отношений, во всех случаях оказался равным 1 : 1, т.е. на одну карбоксильную группу модифицированного полисахарида (пектина или арабиногалактана) приходится одна молекула урацила или его производного. Оценены константы устойчивости комплексов, образованных урацилами и окисленными биополимерами. Установлено, что электронодонорные заместители в пятом положении молекулы 6-метилурацила способствуют увеличению устойчивости образующихся соединений.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования модифицированных полисахаридов (пектина и арабиногалактана) в качестве матриц для направленного транспорта лекарственных и биологически активных веществ.

Автор поддержан стипендией Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-1932.2013.4).

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Mg, Mn, Zn, Ca}$)

© Ц. Т. Базарова¹, Б. Б. Дамдинов², Б. Г. Базаров^{1,3}

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН

² Управление ФСКН России по Республике Бурятия

³ Бурятский государственный университет

г. Улан-Удэ

Молибден, вольфрам и их соединения обладают уникальными физико-химическими свойствами (металлическими, полупроводниковыми, электродными, электрохромными, каталитическими и др.) и являются перспективными неорганическими материалами для создания новых технологий.

Цель данной работы – установление характера фазообразования в тройных солевых системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Mg, Mn, Zn, Ca}$) в субсолидусной области.

В системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Mg, Mn, Zn}$) впервые установлено образование тройных молибдатов составов $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{Mn})_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$. Рентгенофазовый анализ показал, что по расположению рефлексов на рентгенограммах и соотношению интенсивностей фаза $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{Mn})_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ изоструктурна тройному молибдату $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ (триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$) [1]. С учетом образования новых тройных молибдатов и областей твердых растворов на ограниющих сторонах треугольников проведена триангуляция систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Mg, Mn, Zn}$).

В тройной солевой системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--CaMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ образования новых фаз не установлено.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президиума РАН 8.12 и Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 28.

Литература

1. Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д., Кожевникова Н.М. и др. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34, № 5. С. 147.

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ БОРИРОВАНИЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ-1 ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ВАКУУМЕ

© О. А. Будаева, Н. Н. Смирнягина, З. М. Халтаров

Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ

Титановые сплавы используются в самолетостроении, ракетостроении, медицине и других отраслях. Широкое применение конструкций из титановых сплавов связано с высокой удельной прочностью ($\sigma_b = 400\text{--}450$ МПа), малой плотностью ($\rho = 4.5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³) и хорошей коррозионной стойкостью, высокой технологичностью при обработке давлением и неограниченной свариваемостью, а также хладостойкостью. Превосходными механическими, физическими и химическими свойствами обладает и формируемый электронно-лучевым борированием диборид титана (TiB₂). Среди них особое значение имеют высокие твердость (HV ~ 27 ГПа) [1], электро-, теплопроводность, химическая стабильность, хорошие износостойкость и устойчивость к коррозии. Совокупность химических и физических свойств позволяет использовать диборид титана в машиностроении, металлургии в качестве износостойкой составляющей наплавочных материалов и порошков для напыления, защиты поверхности аппаратов и трущихся поверхностей деталей машин от абразивного износа путем плазменного напыления, а также в атомной энергетике в качестве нейтронопоглощающего материала [2]

В данной работе представлены результаты формирования диборида титана на поверхности титанового сплава ВТ-1 при самораспространяющемся высокотемпературном *in situ* синтезе с использованием стехиометрических смесей, содержащих диоксид титана с борлирующими агентами (аморфным бором, диоксидом бора, карбидом бора и т.п.) и углеродом, а также при твердофазном борировании аморфным бором под воздействием электронного пучка: в импульсном (установка SOLO) и непрерывном (установка с электронной пушкой ЭПА-60-04.2) режимах. При получении покрытий TiB₂ использовались низкоплавкие эвтектические смеси,

содержащие диоксид титана (TiO_2), углерод (углеродный конденсат, сажа) и борлирующие агенты (В или B_4C). Поскольку электронно-лучевая обработка в импульсном режиме ведется при давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па, то реакция взаимодействия TiO_2 с борлирующими компонентами ($\text{B}_4\text{C}/\text{B}$) и углеродом должна протекать при более высоких температурах, чем при давлении, равном 10^{-4} – 10^{-5} Па (условия обработки в установке с ЭПА-60-04.2); при этом в диапазоне давлений от 10^{-4} до 10^{-5} Па снижается температура термического разложения и диссоциации промежуточного оксида бора B_2O_3 , который играет существенную роль в химических превращениях, протекающих при синтезе TiB_2 . Более того, в присутствии защитного слоя B_2O_3 , который специально вводится при синтезе для формирования слоя на основе TiB_2 , термодинамически возможно образование свободного бора, который, в свою очередь, также участвует в борировании поверхности титанового сплава ВТ-1. Сформированные покрытия многофазны, в них образуются различные бориды титана (TiB , Ti_3B_4 и TiB_2) и композитов (Ti_2B_5 , $\text{TiB}_{\sim 12}$, $\text{TiB}_{\sim 25}$, $\text{TiB}_{\sim 55}$, и $\text{TiB}_{\sim 100}$). Кроме того, обнаружено появление фазы $\text{Ti}_{1.5-2.0}\text{B}_{20}$, имеющей объемно-центрированную тетрагональную ячейку. Эти покрытия обладают высокими абразивными механическими свойствами. Следует отметить, что некоторые из перечисленных выше фаз в сформированных боридных покрытиях не обнаружены в виде компактных образцов.

Литература

1. *Khaltarov Z.M., Milonov A.S., Teresov A.D. et al // 10th International conference on modification of materials with particle beams and plasma flows. Proceedings / Tomsk: Publishing House of the IOASB RAS, 2010. P. 548.*
2. *Basu B., Raju G.B., Suri A.K.// International Materials Reviews. 2006. Vol. 51. P. 352.*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-08-31412 мол_а).

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ (La, Sr)₂(Fe, Ni)O_{4±δ}

© **А. Р. Гилев, Е. А. Киселев, В. А. Черепанов**

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Никелат лантана La₂NiO_{4±δ} принадлежит к ряду фаз Раддлсдена-Поппера La_{n+1}Ni_nO_{3n+1} с $n = 1$ и имеет структуру по типу K₂NiF₄. Ввиду уже достаточной изученности La₂NiO_{4±δ}, представляет интерес выяснить влияние допирования на структуру и физико-химические свойства La₂NiO_{4±δ}.

В работе исследованы соединения из системы **La–Sr–Ni–Fe–O**:

La _{1.2} Sr _{0.8} Fe _{0.1} Ni _{0.9} O _{4±δ} (6419),	La _{1.2} Sr _{0.8} Fe _{0.2} Ni _{0.8} O _{4±δ} (6428),
La _{1.2} Sr _{0.8} Fe _{0.5} Ni _{0.5} O _{4±δ} (6455),	LaSrFe _{0.5} Ni _{0.5} O _{4±δ} (5555),
La _{1.4} Sr _{0.6} Fe _{0.5} Ni _{0.5} O _{4±δ} (7355),	La _{1.4} Sr _{0.6} Fe _{0.1} Ni _{0.9} O _{4±δ} (7319),
La _{1.4} Sr _{0.6} Fe _{0.3} Ni _{0.7} O _{4±δ} (7337),	La _{1.5} Sr _{0.5} Fe _{0.4} Ni _{0.6} O _{4±δ} (752546),
La _{1.4} Sr _{0.6} Fe _{0.4} Ni _{0.6} O _{4±δ} (7346).	

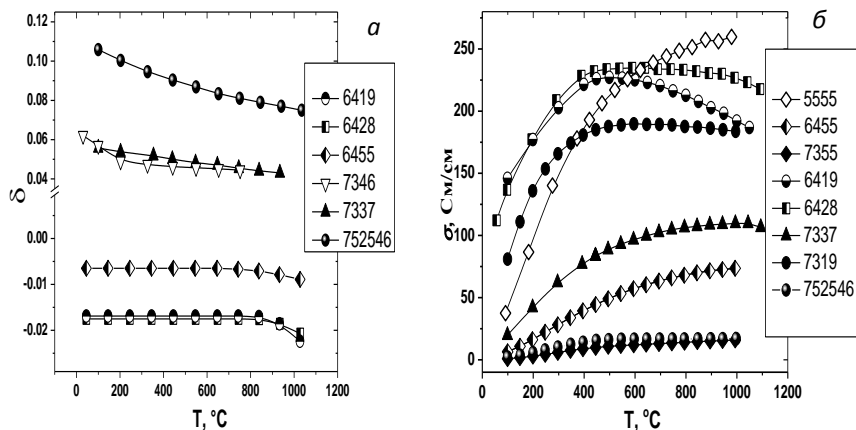
Для синтеза использована цитрат-нитратная технология. После серии отжигов при 1100°C для получения однофазного продукта необходимо спекание спрессованных образцов при температурах 1350–1370°C в течении 24–48 часов на воздухе. Однофазность образцов была установлена методом РФА.

Температурная зависимость кислородной нестехиометрии рассматриваемых сложных оксидов исследована методом термогравиметрического анализа. Абсолютное значение нестехиометрии для La_{2-x}Sr_xFe_yNi_{1-y}O_{4±δ} было определено восстановлением в токе водорода. В системе La–Sr–Ni–Fe–O кислородная нестехиометрия постепенно меняется от положительного к отрицательному значению при увеличении концентрации стронция. Увеличение концентрации железа вызывает обратный эффект, выраженный в меньшей степени. Такая зависимость вполне объяснима тем, что допирование стронцием в подрешетку лантана приводит к образованию отрицательного заряда, который может быть скомпенсирован образованием вакансий и выходом из структуры междоузельного кислорода. Допирование железом в подрешетку никеля вызывает обратный

эффект, выраженный в меньшей степени из-за переменной степени окисления железа (рис., а).

Температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС измерены 4-х контактным методом при постоянном токе. Электропроводность большинства изученных соединений имеет полупроводниковый характер, возрастает при увеличении концентрации стронция и уменьшается при увеличении концентрации железа (рис., б). В данном случае следует отметить, что компенсация отрицательного заряда при допировании стронцием помимо вышесказанного может происходить за счет частичного окисления металлов В-подрешетки. Это в свою очередь увеличивает концентрацию основных носителей заряда (в данном случае, электронные дырки) и переводит 3d-металлы в менее устойчивые степени окисления, что также способствует улучшению транспортных свойств. В случае с железом, соответственно, наблюдается обратная зависимость.

Исходя из вышесказанного наиболее оптимальный по свойствам состав $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_{4\pm\delta}$ следует ожидать в диапазоне концентраций $x = 0.6-0.7$, при $y = 0.15-0.25$.



Температурная зависимость кислородной нестехиометрии сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_{4\pm\delta}$ (а); температурная зависимость общей электропроводности сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_{4\pm\delta}$ (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00958).

ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

© О. С. Каймиева, М. В. Морозова, Е. С. Буянова

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Оксиды с высокой электронной и кислородно-ионной проводимостью находят широкое применение в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), а также в плотных керамических мембранах для выделения кислорода из газовых смесей. К таким соединениям относятся перовскитоподобные сложные оксиды на основе замещенного LaMnO_3 , которые могут служить в качестве электродов для висмутсодержащих электролитов.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию структуры и физико-химических свойств твердых растворов составов $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, где $x = 0.1-0.5$.

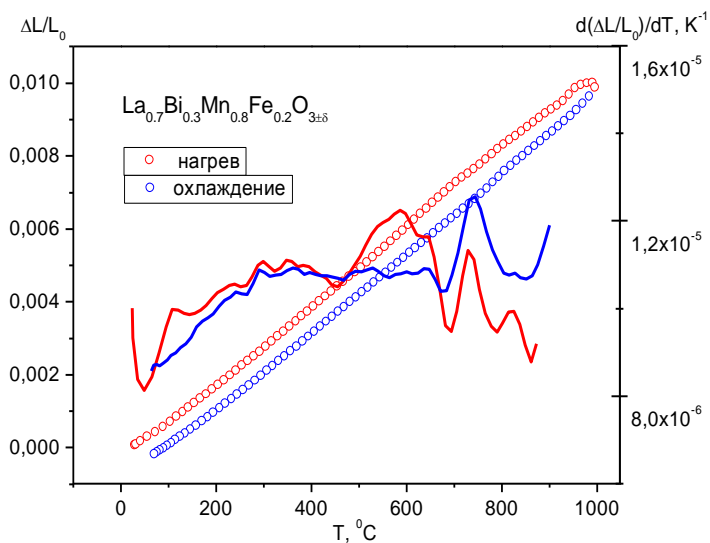
Образцы получены двумя методами: твердофазным и синтезом через жидкие прекурсоры. В случае твердофазной реакции синтез носил многоступенчатый характер в интервале температур 600–1200°C с промежуточными перегираниями. Время отжига на каждой стадии 8 часов. Прокаливание субпродуктов, полученных при синтезе через жидкие прекурсоры, осуществляли в две стадии при 600°C и 1200°C. Аттестацию проводили с помощью РФА. Определено, что полученные образцы имеют ромбоэдрическую структуру (пр. гр. $R\bar{3}c$) или состоят из смеси ромбоэдрической и ромбической модификаций (пр. гр. $Pbnm$) при повышении содержания допантов. Рассчитаны параметры элементарной ячейки, рентгенографическая плотность. Построены их концентрационные зависимости.

Высокотемпературный рентген выполнен в интервале температур 25–1200°C. Элементный состав определен с помощью атомно-эмиссионного анализа (АЭС-ИСП). Методом лазерной дифракции определено распределение частиц порошков по размерам. Проведено ТГ/ДСК исследование. Дальнейшее изучение физико-химических свойств выполнено на спеченных в брикеты образцах. Методом гидростатического взвешивания

определена объемная плотность. Морфология поверхности и локальный энергодисперсионный анализ проведены с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Получены изображения поверхности и скола таблетки во вторичных и отраженных электронах. Определено содержание металлических элементов в спеченном образце. Рассчитан коэффициент термического расширения (КТР) с помощью дилатометрии (25–1000°C).

Электродные материалы исследовали на химическую совместимость с материалами электролитов (ниобатов, ванадатов, молибдатов висмута) в температурной области 25–800°C. За ходом химического взаимодействия следили с помощью РФА и РЭМ.

Измерения электропроводности проводили методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур 800–200°C.



Дилатометрия $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00953-а).

**СТРУКТУРНЫЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
 $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ ($Ln = Ce, Pr, Eu$)**

© **С. Г. Доржиева**¹, **Б. Г. Базаров**^{1,2}, **Ю. Л. Тушинова**^{1,2},
Ж. Г. Базарова^{1,2}

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН

² Бурятский государственный университет
г. Улан-Удэ

Данная работа посвящена исследованию структурных, люминесцентных и диэлектрических свойств $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ ($Ln = Ce, Pr, Eu$). Для уточнения структуры использовали массивы экспериментальных данных, полученных на дифрактометре D8 Advance с позиционным детектором Vantec-1. Методом Ритвельда уточнено строение молибдатов, принадлежащих к тригональной сингонии, пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$ (табл.). Кристаллическая структура представляет ажурный трехмерный смешанный каркас, состоящий из (Ln, Zr)-стержней, смещенных относительно друг друга в ромбоэдрическом порядке и соединенных между собой через общие кислородные вершины мостиковых MoO_4 -тетраэдров (рис. 1).

**Кристаллографические характеристики двойных молибдатов
 $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ ($Ln = Ce, Pr, Eu$)**

Соединение	Параметры элементарной ячейки		V, Å ³
	a, Å	c, Å	
Ce ₂ Zr ₃ (MoO ₄) ₉	9.8453(1)	58.8887(7)	4943.3(1)
Pr ₂ Zr ₃ (MoO ₄) ₉	9.8342(1)	58.7671(3)	4922.0(1)
Eu ₂ Zr ₃ (MoO ₄) ₉	9.7867(1)	58.0907(1)	4818.5(1)

Температуры плавления $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ – 964.6 (Eu), 989.0 (Pr) и 996.5°C (Ce) – увеличиваются с возрастанием ионного радиуса лантанида. Спектры свечения, возбуждения и поглощения поликристаллических образцов двойных молибдатов измерены на оптических спектрометрах LS 55 и Lambda 950 фирмы Perkin-Elmer. Установлено, что наибольший интерес из изученных

соединений представляет $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, для которого наблюдается интенсивная фотолюминесценция в «красной» области спектра (рис. 2).

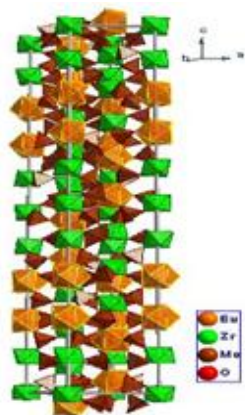


Рис.1. Проекция кристаллической структуры $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ на плоскость 111.

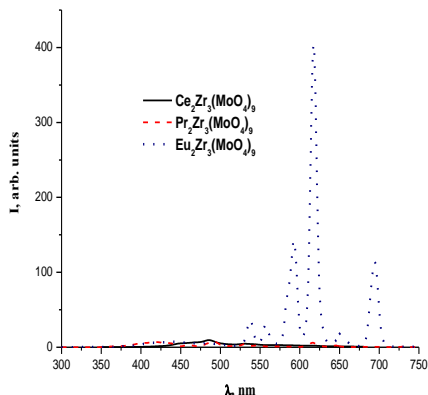


Рис.2. Спектры люминесценции $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$; $\lambda_{\text{возб.}} = 280 \text{ nm}$).

Измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь проведены на LCR-измерителе МТ-4090 (диапазон температур 100–900 К, частоты 1, 10, 100, 200 КГц), на основании которых вычислены и построены графики температурно-частотных зависимостей коэффициента диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости и удельного сопротивления. Зависимости диэлектрических характеристик для керамики $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ не образуют выраженных максимумов в режиме нагревания и охлаждения. Удельное сопротивление не зависит от частоты измерительного поля и уменьшается в высокотемпературной области 550–900 К от $\rho = 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ до $\rho = 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Образец характеризуется при комнатной температуре сравнительно невысокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 10$), которые увеличиваются ($\epsilon \sim 100$) при нагреве керамики до 900 К.

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-6247.2013.2 и интеграционным грантом СО РАН № 28.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Na}_7\text{Li}(\text{MoO}_4)_4$ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Cd}$)

© И. А. Гудкова¹, З. А. Солодовникова¹, Е. С. Золотова¹,
С. Ф. Солодовников^{1,2}

¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск*

² *Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет*

Среди двойных систем, ограничивающих тройные системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$), соединения образуются только в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ [1], однако ранее их состав не был однозначно установлен. Система исследована нами повторно, и в результате найдены соединения $\text{Na}_3\text{Li}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Na}_7\text{Li}(\text{MoO}_4)_4$, состав которых определен по данным РСА. Структура $\text{Na}_7\text{Li}(\text{MoO}_4)_4$ (пр. гр. *Pbcn*, $a = 10.9544(3)$, $b = 12.8888(4)$, $c = 11.6668(3)$ Å, $Z = 4$, $R = 0.0238$) представляет собой новый формульный и структурный тип молибдатов. Атомы Mo и Li имеют тетраэдрическую координацию с расстояниями Mo–O 1.659–1.906 Å и Li–O 1.913–2.044 Å. Тетраэдры MoO_4 присоединяются к каждой вершине LiO_4 -тетраэдров, образуя отдельные кластеры $[\text{Li}(\text{MoO}_4)_4]^{7-}$ (рис. 1), пространство между которыми заполняют полиэдры атомов натрия. Каждый из четырех сортов атомов натрия имеет свою координацию с КЧ = 5 и 6, длины связей Na–O составляют 2.154–2.966 Å.

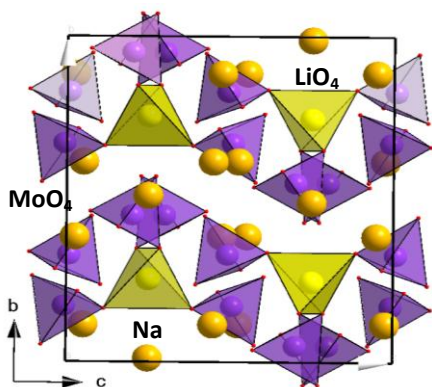


Рис. 1. Структура $\text{Na}_7\text{Li}(\text{MoO}_4)_4$.

Полученные нами данные о составе натрий-литиевых молибдатов позволили построить субсолидусную триангуляцию систем $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Cd}$). Изучение систем $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Ba}$) проводили по разрезам

$\text{Na}_3\text{Li}(\text{MoO}_4)_2\text{-M}\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_7\text{Li}(\text{MoO}_4)_4\text{-M}\text{MoO}_4$, образцы отжигали при 400–450°C в течение не менее 200 ч. По данным РФА, в образцах всех изученных разрезов $\text{Na}_3\text{Li}(\text{MoO}_4)_2\text{-M}\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_7\text{Li}(\text{MoO}_4)_4\text{-M}\text{MoO}_4$ фиксируются только их компоненты, что доказывает отсутствие тройных фаз и свидетельствует о квазибинарном характере разрезов, которые разбивают тройные системы на три вторичных треугольника (рис. 2). Отсутствие тройных молибдатов показано также кристаллизацией образцов из каждой вторичной подсистемы.

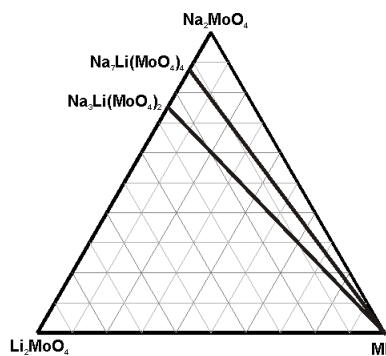


Рис. 2. Исследованные разрезы систем $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$).

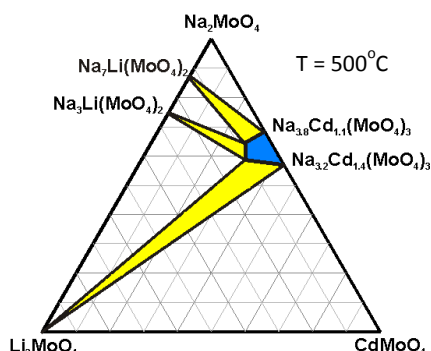


Рис. 3. Триангуляция системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-CdMoO}_4$. Секторы – двухфазные области.

Тройные соединения не образуются и в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-CdMoO}_4$, где найден литийсодержащий твердый раствор на основе двойного молибдата $\text{Na}_{4-2x}\text{Cd}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) типа аллюодита $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_3$ протяженностью не менее 7.5–10 мол. % по всем трем квазибинарным разрезам (рис. 3). Нестехиометрия натрий-кадмиевого молибдата и литийсодержащего твердого раствора на его основе связана с наличием смешанной позиции (Cd, Na) и дефектной позиции натрия. Сравнительное структурное исследование $\text{Na}_{3.70}\text{Cd}_{1.15}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{3.26}\text{Li}_{0.66}\text{Cd}_{1.04}(\text{MoO}_4)_3$ показало, что литий локализуется в позиции (Cd, Na).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-00298).

Литература

1. Бергман А.Г., Коробка Е.И. // Журн. неорган. химии. 1959. Т.4. С. 110.

КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ T - x - y ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМ

© С. Ц. Дамдинова¹, В. И. Луцык^{1,2}, В. П. Воробьева²,
С. Я. Шодорова²

¹ Бурятский государственный университет

² Институт физического материаловедения СО РАН
г. Улан-Удэ

Для обеспечения надежной эксплуатации реакторов нового поколения необходима исчерпывающая информация о химических процессах и равновесиях во фторид-хлоридных системах. Результаты их комплексного изучения, представленные в виде трехмерных (3D) компьютерных моделей T - x - y диаграмм, дают возможность оптимизировать выбор топлива, предсказывать его свойства, создавать теоретическую базу для экспериментальной работы.

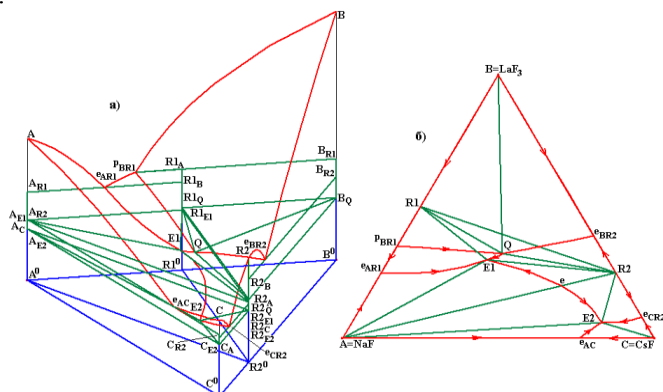


Рис. 1. T - x - y диаграмма системы NaF–LaF₃–CsF (а) и ее x - y проекция (б).

3D модели для систем NaF–LaF₃–CsF = A–B–C (рис. 1) и NaF–LaF₃–PuF₃ = A–B–D (рис. 2) построены по данным [1, 2]. В ограничивающих бинарных системах образуются инконгруэнтно ($R1 = NaF \cdot LaF_3 = NaLaF_3$, $R3 = 2NaF \cdot 3PuF_3 = Na_2Pu_3F_5$) и конгруэнтно ($R2 = LaF_3 \cdot 3CsF = LaCs_3F_6$) плавящиеся соединения. Они участвуют в перитектических ($L + B \rightarrow R1$, $L + D \rightarrow R3$) и эвтектических ($L \rightarrow A + R1$, $L \rightarrow A + C$, $L \rightarrow B + R2$, $L \rightarrow C + R2$, $L \rightarrow A + R3$)

реакциях. В системе $\text{LaF}_3\text{--PuF}_3 = \text{B--D}$ формируются непрерывные ряды твердых растворов фторидов лантана и плутония (рис. 2, б).

Квазибинарный разрез A--R2 в виде системы с простой эвтектикой триангулирует систему $\text{NaF--LaF}_3\text{--CsF} = \text{A--B--C}$ на подсистемы – A--C--R2 с простой эвтектикой $\text{L(E2)} \rightarrow \text{A} + \text{C} + \text{R2}$ и подсистему A--B--R2 с двумя нонвариантными реакциями: квазиперитектической $\text{L(Q)} + \text{B} \rightarrow \text{R1} + \text{R2}$ и эвтектической $\text{L(E1)} \rightarrow \text{A} + \text{R1} + \text{R2}$. Аналогичные нонвариантные реакции имеют место и в системе $\text{NaF--LaF}_3\text{--PuF}_3 = \text{A--B--D}$: квазиперитектическая $\text{L(Q)} + \text{B} \rightarrow \text{R1} + \text{R3}$ и эвтектическая $\text{L(E)} \rightarrow \text{A} + \text{R1} + \text{R3}$. Если в системе $\text{NaF--LaF}_3\text{--CsF}$ каждому из компонентов и обоим соединениям соответствуют свои поверхности ликвидуса (рис. 1, б), то в системе $\text{NaF--LaF}_3\text{--PuF}_3$ поверхностей ликвидуса на одну меньше из-за образования поверхности первичной кристаллизации твердого раствора $\text{LaF}_3(\text{PuF}_3) = \text{B(C)}$ (рис. 2, б). Ограниченных твердых растворов в обеих системах нет. Поэтому поверхности солидуса и сольвуса вырождены в соответствующие вертикальные отрезки.

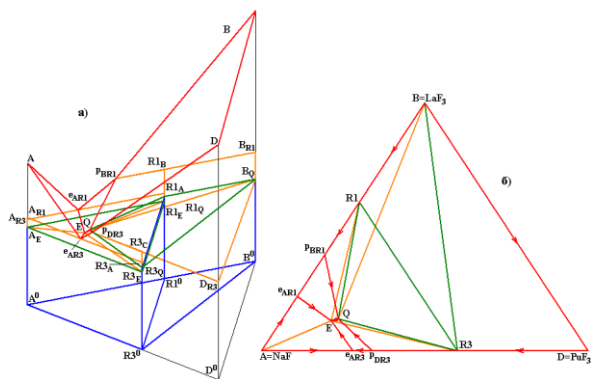


Рис. 2. T - x - y диаграмма системы $\text{NaF--LaF}_3\text{--PuF}_3$ (а) и ее x - y проекция (б).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты № 14-08-00453-а и 14-08-31468-мол-а).

Литература

1. Beneš O., Konings R.J.M. // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 377. P. 449.
2. Beneš O., Konings R.J.M. // CALPHAD. 2008. Vol. 32. P. 121.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАССЛАИВАЮЩЕГОСЯ РАСПЛАВА

© А. Б. Доржиева¹, В. И. Луцык^{1,2}, А. Э. Зеленая², А. М. Зырянов²

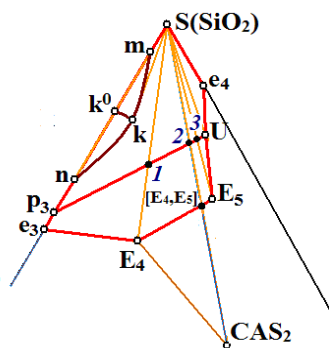
¹ Бурятский государственный университет

² Институт физического материаловедения СО РАН

г. Улан-Удэ

В [1] рассмотрен новый метод (immiscibility gap method), направленный на изучение различных процессов, протекающих в расслаивающихся бинарных системах, а также на получение новых соединений на границе расслоения двух растворителей. Отмечается, что этот метод синтеза имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным раствор-расплавным методом.

Использование моделей фазовых диаграмм (ФД) позволяет рассмотреть процессы кристаллизации и выявить микроструктурный состав для концентрационных полей фазовых областей с расслоением расплава. В качестве примера рассмотрим фрагмент ФД системы CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS), примыкающий к компоненту SiO₂, и проведем анализ концентрационных полей, расположенных под поверхностью расслоения расплава и полем первичной кристаллизации кристобалита (SiO₂^{cr}). В проекции они разбиваются на 7 двух-, 11 одно- и 5 нульмерных концентрационных полей (рис.). Из них 8 (2 двух-, 4 одно- и 2 нульмерных) полей по набору микроструктурных элементов совпадают с соседними полями.



Фрагмент фазовой диаграммы системы CAS.

Концентрационные поля, расположенные под фазовыми областями, содержащими расслоившийся расплав ($m-n-k$, SiO₂- $m-k$, SiO₂- k , $n-k$, $m-k$, k), по составу микроструктуры совпадают с полем $p_3-1-SiO_2-k-n$. При этом поля $m-n-k$, SiO₂- $m-k$ и $m-k$ отличаются от поля $p_3-1-SiO_2-k-n$ пересекаемыми поверхностями, фазовыми областями и схемами кристаллизации (таб.).

Поля $\text{SiO}_2\text{-}k$, $n\text{-}k$ и k совпадают полностью с $p_3\text{-}1\text{-}\text{SiO}_2\text{-}k\text{-}n$ по перечню фазовых реакций и набору микроструктурных элементов. Перечнем фазовых превращений так же отличаются поля $e_4\text{-}U$ и U от $\text{SiO}_2\text{-}U\text{-}e_4$ и $\text{SiO}_2\text{-}U$, но совпадают по микроструктуре.

**Схемы кристаллизации и элементы микроструктуры
для совпадающих концентрационных полей
($S_1=\text{SiO}^{\text{cr}}_2$, $S_2=\text{SiO}^{\text{tr}}_2$, tr – тримит)**

Поле	Фазовые области	Схема кристаллизации	Элементы микроструктуры
$p_3\text{-}1\text{-}\text{SiO}_2\text{-}k\text{-}n$	$L+S_1$, $L+S_1+S_2$, $L+S_2$, $L+S_2+CS$, $B_2+CS+CAS_2$	$L^1 \rightarrow S_1^1$, $L^p+S_1^1 \rightarrow S_2^p$, $L^{1n} \rightarrow S_2^{1n}$, $L^{en} \rightarrow S_2^{en(CS)}+CS^{en(B2)}$, $L^{E4} \rightarrow S_2^{E4}+CS^{E4}+CAS_2^{E4}$	S_2^p , S_2^{1n} , $S_2^{en(CS)}$, $CS^{en(B2)}$, S_2^{E4} , CS^{E4} , CAS_2^{E4}
$\text{SiO}_2\text{-}m\text{-}k$	$L+S_1$, $L_1+L_2+S_1$, $L+S_1$, $L+S_1+S_2$, $L+S_2$, $L+S_2+CS$, $S_2+R_4+CAS_2$	$L^1 \rightarrow S_1^1$, $L_1^m \rightarrow L_2^m + S_1^m$, $L^1 \rightarrow S_1^1$, $L^p+S_1^{1,1n} \rightarrow S_2^p$, $L^{1n} \rightarrow S_2^{1n}$, $L^{en} \rightarrow S_2^{en(CS)}+CS^{en(B2)}$, $L^{E4} \rightarrow S_2^{E4}+CS^{E4}+CAS_2^{E4}$	S_2^p , S_2^{1n} , $S_2^{en(CS)}$, $CS^{en(B2)}$, S_2^{E4} , CS^{E4} , CAS_2^{E4}
$mnk = m\text{-}k$	L_1+L_2 , $L_1+L_2+S_1$, $L+S_1$, $L+S_1+S_2$, $L+S_2$, $L+S_2+CS$, $S_2+CS+CAS_2$	$L_1^1 \rightarrow L_2^1$, $L_1^m \rightarrow L_2^m + S_1^m$, $L^1 \rightarrow S_1^1$, $L^p+S_1^1 \rightarrow S_2^p$, $L^{1n} \rightarrow S_2^{1n}$, $L^{en} \rightarrow S_2^{en(CS)}+CS^{en(B2)}$, $L^{E4} \rightarrow S_2^{E4}+CS^{E4}+CAS_2^{E4}$	S_2^p , S_2^{1n} , $S_2^{en(CS)}$, $CS^{en(B2)}$, S_2^{E4} , CS^{E4} , CAS_2^{E4}

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты № 14-08-00453-а и 14-08-31468-мол-а).

Литература

1. Гурин В.Н., Гринь Ю., Буркхардт У., Коновалов М.В. // Изв. РАН. Сер. физическая. 2009. Т. 73, № 10. С. 1470.
2. Lutsyk V., Zelenaya A. // J. Silicate Based & Composite Materials. 2013. № 2. P. 34.

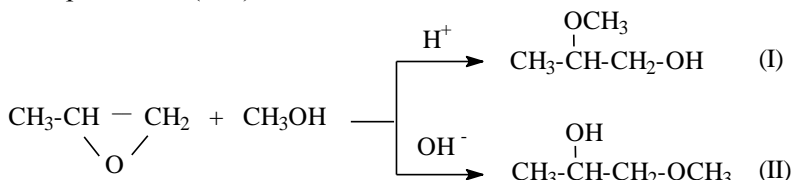
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА С МЕТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА

© А. А. Горина¹, М. М. Матросова², М. Н. Тимофеева^{1,2}

¹ *Новосибирский государственный технический университет*

² *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
г. Новосибирск*

Получение монометилового эфира пропиленгликоля является важной промышленной задачей, поскольку он широко используется как растворитель в сельскохозяйственной, косметической и печатной индустрии. Традиционно его получают по реакции окиси пропилена (ОП) с метанолом:



Хорошо известно, что природа катализатора влияет на распределение продуктов реакции. В присутствии систем, имеющих брэнстедовские кислотные центры (H₂SO₄, H-ZSM-5), основным продуктом реакции является 2-метокси-1-пропанол, в то время как в присутствии систем, имеющих основньные и льюисовские кислотные центры – 1-метокси-2-пропанол.

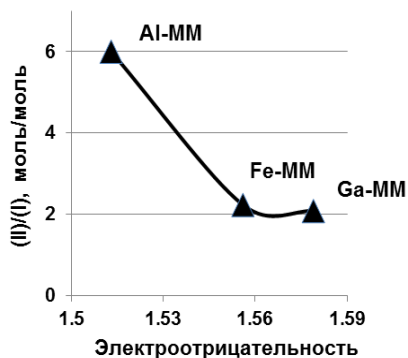
Интеркалированные глины, содержащие в своем составе ионы Al, Fe и Ga, являются перспективными катализаторами данной реакции благодаря возможности изменения в широких пределах их текстурных и кислотно-основньных свойств. В данной работе представлены результаты исследования каталитических свойств пилларированных глин (14.8 % Al-ММ, 10 % Fe-ММ и 11.9 % Ga-ММ), которые были получены интеркалированием натриевой формы (Na-ММ) слоистого алюмосиликата Таганского месторождения, содержащего 95 % монтмориллонита, объемными

полигидроксокатионами соответствующих металлов с последующим прокаливанием при 400°C.

Показано, что реакция протекает в мягких условиях в растворе метанола при 40–60°C в присутствии всех исследуемых катализаторов с конверсией ОП 92–99 % и селективностью по (II) 67–70 %. Установлено, что каталитическая активность снижается в ряду:



что может быть объяснено снижением величины удельной поверхности. Природа введенного катиона влияет на распределение продуктов реакции. Мольное соотношение (II)/(I) снижается с ростом электроотрицательности ионов (X_i), характеризующей изменение кислотности образцов (рис.).



Зависимость мольного соотношения (II)/(I) от электроотрицательности пилларированного металла в Na-MM (MeOH / ОП = 8/1 моль/моль, катализатор 3 мас. %, 50°C).

Полученная корреляция согласуется с предполагаемым механизмом реакции, согласно которому на поверхность систем, имеющих льюисовские кислотные центры, метанол будет преимущественно сорбироваться на них с образованием CH_3O^- -группы за счет переноса H^+ на основной центр. В то время как нуклеофильный реагент CH_3O^- -группа будет в дальнейшем атаковать наименее замещенный углеродный атом с образованием (II).

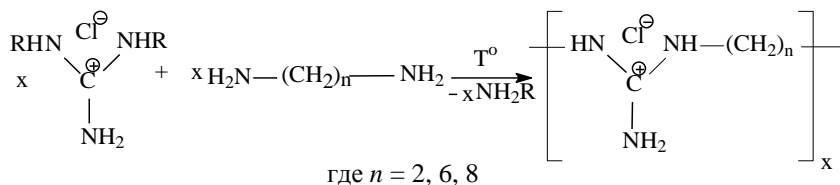
ИССЛЕДОВАНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНОГО КАТАЛИЗА ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИАЛКИЛЕНГУАНИДИНОВ

© **М. Н. Григорьева, С. А. Стельмах**

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

Полиалкиленгуанидины как группа химических соединений представляет большой интерес с позиций их практического использования. Обладая высокой биоцидной активностью, низкой токсичностью, способностью к гелеобразованию, гуанидинсодержащие полимеры находят широкое применение как в медицине, так и на производстве [1, 2]. В зависимости от области использования к полиалкиленгуанидинам предъявляются определенные требования: различные значения молекулярно-массовых и физико-химических характеристик. Исследование закономерностей формирования макромолекул позволит установить возможность катализа реакции поликонденсации, что, в перспективе, существенно расширит ряд полигуанидинов благодаря возможности вовлечения в процесс их синтеза менее реакционноспособных мономеров.

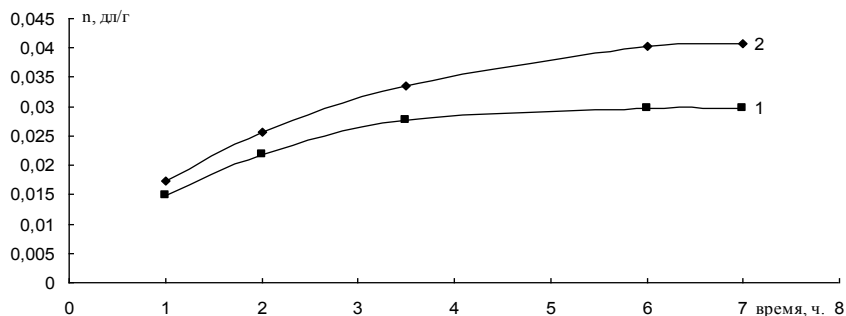
Нами получены полиалкиленгуанидины с использованием алифатических диаминов и гуанидинов при различном соотношении мономеров по схеме:



Впервые проведен синтез с использованием катализатора. Присутствие каталитических количеств щелочи в реакционной смеси приводит к образованию полимеров с большими значениями характеристической вязкости по сравнению с образцами, полученными без катализатора (рис.).

Было предположено, что основание непосредственно участвует в процессе переноса протона. Для установления его роли проведен синтез с использованием в качестве катализатора дейтерированного

гидроксида натрия с ловушкой (HCl/H₂O). Такой выбор катализатора обусловлен возможностью обнаружения изотопного атома водорода в образующемся низкомолекулярном продукте при анализе методом ЯМР. Установлено, что содержимое ловушки обогащено дейтерием, что является косвенным подтверждением выдвинутого предположения и лежит в основе исследования механизма катализа при синтезе полиалкиленгуанидинов.



Зависимость характеристической вязкости от времени:

1– ПГМГ; 2– ПГМГ, синтезированный в присутствии каталитических количеств NaOH.

Установление механизма каталитического действия не только значительно облегчит процесс получения полимерных продуктов с заданными характеристиками, но и расширит возможности дальнейшей химической модификации готовых полимеров, что является эффективным способом для достижения необходимых физико-химических и биологических свойств препаратов и материалов на основе полиалкиленгуанидинов.

Литература

1. *Воинцева И.И., Гембицкий П.А.* Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009. 304 с.
2. *Григорьева М.Н., Стельмах С.А., Базарон Л.У., Могнонов Д.М.* // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, №. 4. С. 689.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Tl–Bi–Te

© Я. И. Джафаров, З. Т. Гасанова, М. Б. Бабанлы

Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан

Теллуриды тяжелых p -элементов и нестехиометрические фазы на их основе являются узкозонными полупроводниками с разнообразными функциональными свойствами [1–3].

Разработка методик и оптимизация условий направленного синтеза новых многокомпонентных фаз помимо изучения фазовых равновесий в соответствующих системах требует также термодинамического их исследования.

В данной работе методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости и электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных относительно таллиевого электрода цепей в интервале температур 300–430 К исследована система Tl–Bi–Te. Построено изотермическое сечение фазовой диаграммы при 300 К и определены термодинамические характеристики обнаруженных промежуточных фаз.

Исследованные сплавы получали сплавлением исходных элементов высокой степени чистоты или из предварительно синтезированных и идентифицированных соединений в откачанных до $\sim 10^{-2}$ Па и запаянных кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом ниже солидуса на 30–50° в течение 500–600 ч.

Для проведения экспериментов были составлены концентрационные электрохимические цепи типа



и измерены их ЭДС. Методики составления цепей типа (1) и проведения экспериментов такие же, как и в работе [4].

Показано, что в системе образуются два промежуточных соединения составов Tl_9BiTe_6 и TlBiTe_2 . Tl_9BiTe_6 образует непрерывные твердые растворы δ с $\text{Tl}_5\text{Te}_{3-x}$. По разрезу TlBiTe_2 – BiTe на основе TlBiTe_2 образуются γ -твердые растворы в виде полос длиной ~ 11 , шириной ~ 2 ат. %.

Анализ порошковых рентгенограмм сплавов $Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te_2$ ($x = 0 \div 0.22$) показал, что они гомогенны, дифрактограммы индицируются в ромбоэдрической сингонии (пр. гр. $R\bar{3}m$).

При образовании двух- и трехфазных областей определяющую роль играют промежуточные δ и γ -фазы. Стабильными ниже солидуса являются разрезы γ - $TlTe$ (Tl_2Te_3 , Te , Bi_2Te_3 , Bi_4Te_5 , $BiTe$ (β_1), Bi_2Te (β_2), Bi_7Te_3 (β_3), Bi), δ - Tl_2Te ($TlTe$, Bi , Tl_2Bi_3 (ϵ), Tl_7Bi_2 (η)).

Из температурных зависимостей ЭДС для сплавов различных составов вычислены относительные парциальные термодинамические функции (ПТФ) таллия в них. Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема рассчитаны стандартные интегральные термодинамические функции образования промежуточных фаз (табл.).

Стандартные интегральные термодинамические функции образования некоторых фаз системы $Tl-Bi-Te$

Состав	$-\Delta_f G^0(298\text{K})$	$-\Delta_f H^0(298\text{K})$	$\Delta_f S^0(298\text{K})$
	кДж·г-атом ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·г-атом ⁻¹
$TlBiTe_2$	23.55 ± 0.32	22.44 ± 0.53	3.72 ± 1.88
$Tl_{0.225}Bi_{0.0275}Te_{0.5}$	23.71 ± 0.34	22.71 ± 0.49	3.36 ± 1.82
$Tl_{0.2}Bi_{0.3}Te_{0.5}$	23.89 ± 0.36	23.02 ± 0.43	2.92 ± 1.72
Tl_9BiTe_6	27.79 ± 0.36	27.24 ± 0.56	1.83 ± 1.43
$Tl_{0.6}Bi_{0.025}Te_{0.375}$	27.41 ± 0.32	26.93 ± 0.58	1.64 ± 1.45

Характер концентрационных зависимостей ПТФ таллия по разрезу $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$ подтверждает образование непрерывного ряда твердых растворов с морфотропным фазовым переходом (~ 20 ат. % Tl_2Te).

Литература

1. Шевельков А.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 1. С. 3.
2. Еремеев С.В., Коротеев Ю.М., Чулков Е.В. // Письма в ЖЭТФ. 2010. 91:11. С. 664.
3. Eremeev S.V., Landolt G., Aliyev Z.S. et al. // Nature Commun. 2012. Vol. 3. P. 635.
4. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: ЭЛМ, 2011. 306 с.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ СВИНЦА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВАНАДАТОВ В СЕМЕЙСТВЕ ВИТЛОКИТОВ

© З. А. Добровольская

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

На сегодняшний день синтезировано и изучено строение большого количества нецентросимметричных ванадатов со структурой минерала витлокита, однако и сейчас это является весьма актуальным, поскольку многие представители данного класса веществ могут быть использованы в качестве сегнетоэлектриков [1], лазерных кристаллов, ионных проводников.

Появление сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических свойств в системе $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ обусловлено отсутствием центра симметрии, что связано с введением в катионную часть ионов Pb^{2+} . Условие однофазности для этой системы соблюдается при варьировании переменной x в интервале от 0.5 до 4.5, при этом с повышением количества свинца происходит увеличение размеров элементарной ячейки, что подтверждается методом РФА. Введение свинца в структуру оказывает влияние на нелинейно-оптическую активность системы, проявляющуюся в эффекте ГВГ. При увеличении параметра x наблюдается усиление интенсивности второй гармоники $I_{2\omega}$ в однофазной области, причем температура фазового перехода T_c смещается в сторону более низких температур. Данные закономерности зависимостей температуры Кюри и сигнала ГВГ от количества введенного в систему свинца наблюдаются и на кристаллических порошках дисперсностью порядка 3 мкм, и на крупнозернистой керамике, получаемой спеканием порошков. Смещение температуры фазового перехода в более низкотемпературную область с ростом параметра x также подтверждается данными ДТА.

Литература

1. *Стефанович С.Ю.* Новые активные диэлектрики: поиск, свойства, прогноз. Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2002. 505 с.

СТЕКЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

© М. В. Дяденко

*Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь*

На мировом рынке наблюдается сильная конкуренция в области производства волоконно-оптических изделий. Основным фактором для потребителей является высокий уровень качества и точность их изготовления.

Существенная проблема производства волоконно-оптических изделий – низкий выход годной продукции, что связано, главным образом, с кристаллизацией стекла для световедущей жилы в процессе вытягивания волокна. Рост спроса на изделия волоконной оптики требует увеличения объема производства, поэтому актуальны повышение качества продукции и снижение ее себестоимости за счет совершенствования составов стекол и снижения технологических потерь на стадии вытягивания оптического волокна.

Жесткое оптическое волокно представляет собой систему, состоящую из световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек.

Подавление процессов кристаллизации стекол в процессе изготовления оптического волокна является сложной технологической задачей и требует выполнения экспериментальных работ, связанных с оптимизацией составов стекол как световедущей жилы, так светоотражающей и защитной оболочек.

Стекло для световедущей жилы разработано на основе системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ и характеризуется устойчивостью к фазовому разделению, показателем преломления 1.8050 ± 00005 и величиной температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), равной $(77.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

При разработке составов стекол для оболочек первостепенной и наиболее сложной задачей являлось их согласование со стеклом световедущей жилы по реологическим характеристикам, от которых зависит стабильность геометрических параметров волокна и чистота поля зрения волоконно-оптических изделий.

Стекло для светоотражающей оболочки синтезировано на основе систем $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ (где $R_2O - K_2O$ и Na_2O), являющихся базовыми для разработки стекол с низким показателем преломления.

Определена область составов стекол, характеризующихся устойчивостью стеклообразного состояния при шестичасовых изотермических выдержках в интервале температур 600–1100°C, показателем преломления менее 1.49 и величиной температурного коэффициента линейного расширения, находящегося в пределах $(60-65) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Исследовано влияние модификаторов (Al_2O_3 , BaO , MgO и CaO) на реологические свойства опытных стекол и определено, что их оптимальное содержание, обеспечивающее температурный интервал изменения вязкости стекол для светоотражающей оболочки от 10^9 до 10^4 Па·с не менее 360°C, составляет 1–2 мол. %.

Стекло для защитной оболочки получено на основе системы $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$. В качестве модифицирующих добавок вводились красящие оксиды CoO , NiO , Cr_2O_3 и Mn_2O_3 , использование которых связано с необходимостью обеспечить высокую оптическую плотность в видимой области спектра.

По результатам исследований установлено, что с ростом содержания Na_2O от 5 до 25 мол. % температурный интервал синтезированных стекол, соответствующий вязкости $10^9-10^{4.5}$ Па·с, уменьшается от 280 до 210°C, а заданный интервал температур, составляющий 250–280°C, имеют стекла, включающие Na_2O 10–15 мол. %.

Установлено, что высокая поглощающая способность исследуемых стекол, предназначенных для формирования защитной оболочки, обеспечивается при введении оксидов хрома, кобальта и марганца в соотношении 3 : 1 : 2 соответственно.

Таким образом, разработаны составы стекол для жесткого оптического волокна, которые устойчивы к кристаллизации в интервале температур 600–1100°C при их термообработке до 24 ч и согласованы между собой по показателю преломления, величине ТКЛР и вязкостным характеристикам так, что обеспечивается повышенное светопропускание готового волоконно-оптического элемента и пониженный на 10–12 % выход некондиционной продукции в сравнении с промышленными аналогами.

ВЫСОКОИНДЕКСНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ОФТАЛЬМОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

© М. В. Дяденко

*Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь*

Эволюция дизайна очковых оправ направлена в сторону увеличения размера проемов и усложнения их формы, что требует применения очковых линз с большим диаметром. В связи с этим производители очковых линз стремятся максимально уменьшить массу линзы за счет использования высокоиндексных стекол с невысокой плотностью. Применение такого типа стекол позволяет уменьшить толщину линзы, что улучшает ее эстетические свойства.

Материалы, используемые для изготовления очковых линз, должны удовлетворять целому комплексу требований: иметь высокий показатель преломления, коэффициент дисперсии не ниже 40, невысокую плотность, быть химически устойчивыми к воздействию влажной атмосферы и пятнающих агентов, иметь малый коэффициент отражения и показатель светорассеяния для излучения видимого диапазона, малый коэффициент пропускания ультрафиолетового и инфракрасного излучений, малые внутренние напряжения, высокую твердость и требуемую обрабатываемость поверхности линзы.

Настоящая работа посвящена разработке составов оптических стекол с высоким показателем преломления и минимально возможным значением плотности для изделий очковой оптики.

Для решения поставленной задачи в качестве основы выбрана система $K_2O-TiO_2-SiO_2$.

Синтез стекол выполнялся в электрической печи периодического действия в платиновых тиглях при максимальной температуре $(1400 \pm 10)^\circ C$. Особенностью синтеза данных стекол является создание окислительных условий варки за счет использования в качестве сырьевого материала нитрата калия.

По результатам синтеза установлено, что титансодержащие стекла с соотношением оксидов $K_2O:TiO_2$ ниже 0.8 имеют желтую

окраску, которая обусловлена главным образом образованием хромофорных комплексов $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Ti}^{4+}$.

При высоком окислительном потенциале шихты обеспечивается следующее: во-первых, переход $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (комплексы $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Ti}^{4+}$ характеризуются низкой интенсивностью поглощения), во-вторых, Ti^{4+} не переходит в окрашивающую форму Ti^{3+} .

Как показано в работе [1], возможность образования красящих комплексов зависит от основности стекла, в частности, от содержания оксидов группы $R_2\text{O}$ и от вида данных оксидов.

С этих позиций можно объяснить устранение нежелательной окраски в стеклах с более высоким соотношением $\text{K}_2\text{O}:\text{TiO}_2$. Образование комплексов $[\text{TiO}_{4/2}\text{O}]^{2-}\text{K}^+$ оказывает влияние не только на окраску стекол. Благодаря образованию таких комплексов подавляется склонность к фазовому разделению (ликвации, кристаллизации), характерному для титаносиликатных стекол.

Установлено, что минимальной склонностью к кристаллизации характеризуются стекла с содержанием TiO_2 10–15 мол. %. Более выраженная кристаллизационная способность проявляется в стеклах, содержащих 25–30 мол. % TiO_2 .

Закономерно наибольший вклад в величину показателя преломления вносит TiO_2 , при этом значения данной величины в пределах 1.65–1.70 достигаются при его содержании 20–30 мол. %.

Опытные стекла характеризуются достаточно низкими показателями плотности (не более 2.80 г/см^3). По совокупности технологических и оптических свойств выделена область составов стекол с соотношением $\text{K}_2\text{O}:\text{TiO}_2 = 1.0\text{--}1.3$, показатель преломления которых составляет 1.556–1.687, а плотность 2.45–2.76 г/см^3 .

Таким образом, разработаны составы стекол на основе системы $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$, характеризующиеся показателями преломления 1.60 и 1.63 и плотностью 2.46 и 2.63 г/см^3 , соответственно. По сочетанию оптических и технологических свойств стекла могут быть рекомендованы для изготовления облегченных очковых линз с высокой оптической силой.

Литература

1. *Ходаковская Р.Я.* Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978. 288 с.

**ВЫРАЩИВАНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$, $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$
И ЛЕГИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ
 $(\text{Ga}_{59,4}\text{In}_{39,6}\text{Er})_2\text{Se}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$**

© **И. А. Иващенко, И. В. Данилюк, В. В. Галян, И. Д. Олексеюк**
*Восточноевропейский национальный университет
имени Леси Украинки, г. Луцк, Украина*

Целью нашего исследования являлось выращивание монокристаллов тернарных соединений составов $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$, $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, легированных эрбием $(\text{Ga}_{59,4}\text{In}_{39,6}\text{Er})_2\text{Se}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ и изучение их оптических свойств.

Для выращивания монокристаллов $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$ и $(\text{Ga}_{59,4}\text{In}_{39,6}\text{Er})_2\text{Se}_{300}$ методом собирательной рекристаллизации ампулы с предварительно сплавленным при 1250 К веществом помещали в двухзонную печь (1110/870 К). При 1110 К кристалл отжигали в течение 48 часов, потом температуру медленно (со скоростью 0.1–0.15 мм/час) опускали до 870 К. При 870 К еще раз проводился отжиг в течение 100 часов, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры. Получены кристаллы серого цвета, длиной 35 мм и диаметром 12 мм.

Для изучения физических свойств отобрали средние части монокристаллов, для которых сняли дифрактограммы. Примесные фазы не найдены. Рентгенограммы образцов проиндексированы в гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_1$, $a = 0.68272(2)$, $c = 1.9313(3)$ нм для $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$; $a = 0.68801(3)$, $c = 1.9363(1)$ нм для $(\text{Ga}_{59,4}\text{In}_{39,6}\text{Er})_2\text{Se}_3$, что хорошо согласуется с литературными данными [1]. Для монокристаллов исследованы спектры оптического поглощения в спектральном диапазоне 1.2–2 эВ при комнатной температуре. Была произведена оценка ширины запрещенной зоны $E_g = 1.95 \pm 0.01$ эВ. Удельное сопротивление монокристаллов $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$, $(\text{Ga}_{59,4}\text{In}_{39,6}\text{Er})_2\text{Se}_{300}$ составляет 7.5 и 3.15 Ом·м. Уменьшение сопротивления в кристалле $(\text{Ga}_{59,4}\text{In}_{39,6}\text{Er})_2\text{Se}_{300}$ можно объяснить активацией энергетических уровней, которые образовались при введении ионов эрбия.

Процесс роста монокристаллов $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$

из раствора-расплава проходил в вертикальной двухзонной печи (1250/1180 К). После расплавления шихты ампулу опускали со скоростью 0.2 мм/час. Как только прошла кристаллизация 5 мм шихты, 100 часов проводили отжиг, после чего расплавили 3.5–4.0 мм кристалла. Затем скорость выращивания монокристалла была 0.2 мм/час. После завершения кристаллизации обе печи охлаждали до 820 К со скоростью 50–70 К/час, дальше – в режиме выключенной печи. Выращены монокристаллы $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ и $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ желто-оранжевого цвета, длиной 20 мм, диаметром 14 мм. Средние части слитков были отобраны для исследования оптических свойств. Кроме того, были приготовлены пробы и сняты дифрактограммы, которые показали отсутствие других фаз. Рентгенограммы образцов проиндексированы в гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_1$, $a = 0.66552$, $c = 1.79321$ нм для $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ и $a = 0.66575$, $c = 1.79628$ нм для $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$, что согласуется с данными [2].

Исследованы спектры оптического поглощения полученных монокристаллов $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ в спектральном диапазоне 500–1600 нм и проведена оценка ширины запрещенной зоны ($E_g = 2.42$ эВ). Зафиксированы узкие полосы поглощения с максимумами 530, 660, 810, 980, 1530 нм, которые отвечают переходами ионов эрбия из основного в возбужденное состояние $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$. При возбуждении лазером (длина волны 532, 980 нм) в образце с эрбием в спектральном интервале 1450–1650 нм возникает фотолюминесценция (ФЛ). В результате влияния процесса миграции энергии от кристаллической решетки к ионам эрбия эффективность ФЛ при комнатной температуре при длине волны возбуждения 532 нм ниже, чем при 980 нм.

Литература

1. Ye J., Hanada T., Nakamura Y., Nittono O. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 16549–16554.
2. Гусейнов Г.Г., Амирасланов И.Р., Кулиев А.С., Мамедов К.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. С. 854–856.

СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$

© **М. В. Кнурова**¹, Нгуен Ань Тьен², В. О. Миттова³,
И. Я. Миттова¹, М. А. Каширин⁴

¹ Воронежский государственный университет

² Хошиминский государственный педагогический университет,
г. Хошимин, Вьетнам.

³ Воронежская государственная медицинская академия
им. Н.Н. Бурденко

⁴ Воронежский государственный технический университет

Ортоферриты со структурой перовскита и твердые растворы на их основе – это магнитомягкие материалы, потенциально пригодные для использования в качестве элементов памяти в логических устройствах в вычислительной технике. Замещая катионы Y^{3+} в $YFeO_3$ на двузарядные ионы, можно изменять магнитные свойства синтезируемых материалов, такие как намагниченность и коэрцитивная сила. Анализ литературных данных показал, что исследования влияния иона Zn^{2+} на размер и свойства нанокристаллов ортоферрита иттрия не проводились. Для синтеза нанопорошков $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$ выбран золь-гель метод, который позволяет при низких температурах получать однородные образцы, используя простое и недорогое оборудование. Осаждение геля проводили раствором гидроксида аммония при $pH = 9$ [1].

Согласно данным РФА (рис. 1), образцы $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$ ($x = 0.05; 0.10$) являются однофазными продуктами со структурой ортоферрита иттрия. Размер частиц определяли тремя методами: ПЭМ, ДРС, РФА (по формуле Шеррера [2]). Исследования показали, что синтезированные образцы имеют размер частиц 20–40 нм. Исследование магнитных характеристик (рис. 2) нанопорошков $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$ показало, что образцы феррита иттрия, допированные цинком, имеют значения намагниченности ниже, чем недопированный $YFeO_3$. С увеличением концентрации цинка значение намагниченности порошков возрастает. Такое изменение магнитных свойств может быть вызвано искажением

кристаллической решетки феррита (т.к. $r(\text{Zn}^{2+}) = 0.74 \text{ \AA}$, $r(\text{Y}^{3+}) = 0.9 \text{ \AA}$) или переходом Fe^{3+} в Fe^{4+} и Fe^{2+} .

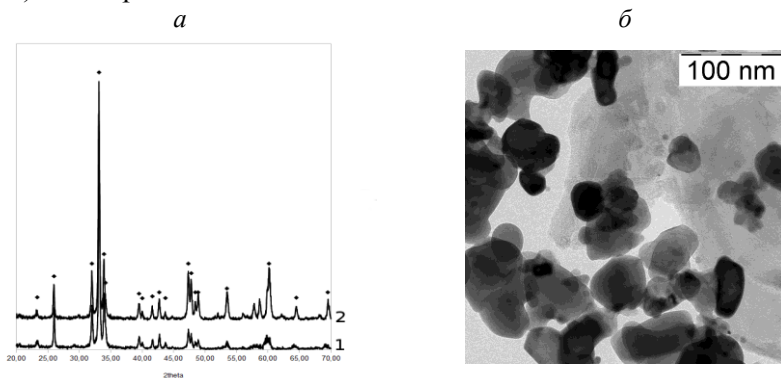


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы нанопорошков $\text{Y}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$ (1 – $\text{Y}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{FeO}_3$, 2 – $\text{Y}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{FeO}_3$) (а) и изображение ПЭМ (б).

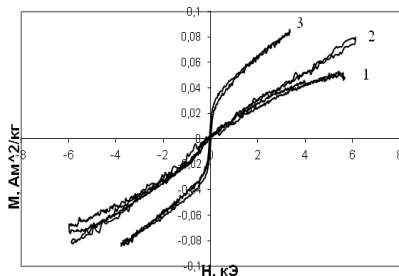


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности образцов $\text{Y}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{FeO}_3$ (1), $\text{Y}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{FeO}_3$ (2) и YFeO_3 (3).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы (проект № 673).

Литература

1. Карпова С.С., Мошников В.А. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. Вып. 3. С. 369.
2. Брусенцов Ю.А. Основы физики и технологии оксидных полупроводников. Тамбов: Изд-во Тамбов. гос. техн. ун-та, 2002. 80 с.

СПОНТАННЫЕ И СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ПРОЦЕССЫ НА ИНТЕРФЕЙСЕ $M\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$)

© Е. А. Котенёва, Д. В. Астапова

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

В работе исследуются спонтанные и стимулированные электрическим полем процессы на границе $\text{MoO}_3|\text{M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$).

Для изучения самопроизвольных процессов были проведены контактные отжиги в симметричной ячейке $\text{MoO}_3|\text{M}\text{MoO}_4|\text{MoO}_3$ ($T = 550, 600^\circ\text{C}$). Во всех опытах воспроизводимо происходило увеличение массы брикета MMoO_4 и уменьшение массы брикетов MoO_3 за счет переноса в брикет MMoO_4 и сублимации части MoO_3 . Методами РФА показано, что MoO_3 распространяется по внутренней поверхности MMoO_4 , образуя двухфазный композит, содержащий MoO_3 .

Эксперименты в электрическом поле также были проведены в симметричной ячейке (+) $\text{MoO}_3|\text{M}\text{MoO}_4|\text{MoO}_3$ (-) при $T = 550$ и 600°C . Напряжение составляло 300 В, ток $I = 1$ мА. Через ячейку пропускали заряд (Q) до 27 Кл. В результате наблюдали прибыль массы среднего брикета MMoO_4 и убыль массы MoO_3 . Отметим важный момент. Сравнивая изменения массы брикетов MoO_3 для всех опытов, наблюдали отсутствие определенной закономерности между полярностью секций и знаком изменения их массы (убыль или прибыль массы).

Таким образом, основным результатом настоящей работы является обнаружение эффекта спонтанного и электроповерхностного переноса MoO_3 в керамику MMoO_4 ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$). При рассмотрении данных по электроповерхностному переносу для MWO_4 ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$), полученным в предыдущих работах [1, 2], уделяющих особое внимание ячейкам (+) $\text{WO}_3|\text{M}\text{WO}_4|\text{WO}_3$ (-), где брикет MWO_4 превращался в композит $\{\text{M}\text{WO}_4 \cdot x\text{WO}_3\}$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$), а компоненты MWO_4 проникали на внутреннюю поверхность керамического брикета WO_3 , можно заключить,

что в MMoO_4 электроповерхностная миграция компонентов системы идет по совершенно иному механизму.

Для понимания описанных выше процессов начаты подробные исследования проводимости и чисел переноса используемых молибдатов.

Авторы признательны А.Я. Нейману за постановку задачи работы и помощь в обсуждении ее результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-01209-а) и при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

Литература

1. Нейман А.Я. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 12. С. 2119.
2. Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Ципис Е.В. // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 6. С. 704.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УСКОРЕННОГО СТАРЕНИЯ СПА В 0.1 Н РАСТВОРЕ NaOH

© **А. А. Краснов**¹, **В. Ф. Савин**¹, **А. Н. Блазнов**²

¹ООО «Бийский завод стеклопластиков»

²Бийский технологический институт Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова

Проблемой, возникающей при расчете сооружений, которые содержат несущие элементы из композитов, является большой разброс их прочности и долговечности, сопоставимый с эффектом изменения прочности при старении [1].

Была поставлена задача: определить зависимость разупрочнения стеклопластиковых стержней от времени пребывания их в щелочной агрессивной среде (0.1 нормальном растворе NaOH) и от температуры среды, в которой экспонируют образцы. Показатель pH такого раствора, равный 13, соответствует pH поровой жидкости влажного бетона. Известно, что экспонирование

материалов в агрессивных средах при повышенных температурах ускоряет процессы старения и позволяет построить кинетические зависимости, которые могут быть использованы при прогнозировании старения материалов в условиях эксплуатации.

Испытанно по 40 образцов стеклокомпозитных гибких связей марок (СПА Ø7.5 мм и 5.5 мм) для различных режимов, включая режим без химического старения.

Далее был проведен расчет коэффициента старения по формуле

$$\gamma_{cm} = \frac{\Pi_{cm}}{\Pi}, \quad (1)$$

где Π_{ct} – значение временного сопротивления состаренных образцов, полученное при испытании образцов поперечным изгибом; Π – значение временного сопротивления исходных образцов, полученное при том же способе нагружения. Для каждой температуры T зависимость коэффициента старения γ_{ct} от длительности τ пребывания образца в агрессивной среде аппроксимировали линейной функцией:

$$\left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) = K_{cm} \cdot \tau \quad (2)$$

K_{ct} – показатель скорости старения. Используя полученные значения K_{ct} , зависимость его от температуры T_j аппроксимировали линейной функцией :

$$\ln(K_{cm}) = \frac{a}{T} + b, \quad (3)$$

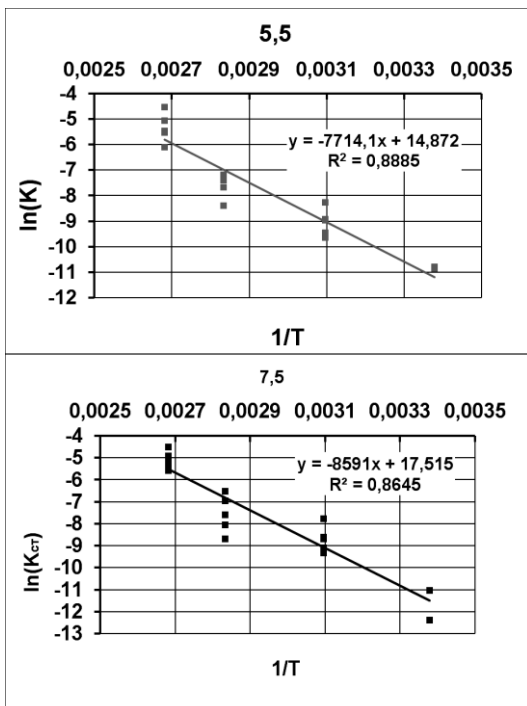
Для диаметра 5.5 мм и 7.5 мм :

$$\left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) = 2 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-7599,9}{T}} \cdot \tau \quad \text{и} \quad \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) = 7.637 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-7185,1}{T}} \cdot \tau$$

График зависимости функций $\ln(K_{cm})$ от $\frac{1}{T}$ показан на рисунке.

Проведенные испытания позволили достаточно точно определить зависимость разупрочнения стеклопластиковой арматуры от времени пребывания в агрессивной среде (0.1 нормальном растворе NaOH) и от температуры среды, в которой пребывают образцы. Разница в расчетных

и экспериментальных значениях разрушающего напряжения находится в пределах 3÷4 %.



Зависимость $\ln(K_{ст})$ от $1/T$.

Проведенные испытания позволили достаточно точно определить зависимость разупрочнения стеклопластиковой арматуры от времени пребывания в агрессивной среде (0.1 нормальном растворе NaOH) и от температуры среды, в которой пребывают образцы. Разница в расчетных и экспериментальных значениях разрушающего напряжения находится в пределах 3÷4 %.

Литература

1. Устинов В.П., Петров М.Г., Савин В.Ф., Устинов Б.В. // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения. Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2002. Вып. 4. С. 115.

ТРИАНГУЛЯЦИЯ ЧЕТВЕРНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ С КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ

© **П. В. Кучанский**¹, **В. И. Луцык**^{1,2}, **В. П. Воробьева**²,
М. Д. Парфенова³

¹ *Бурятский государственный университет*

² *Институт физического материаловедения СО РАН*

г. Улан-Удэ

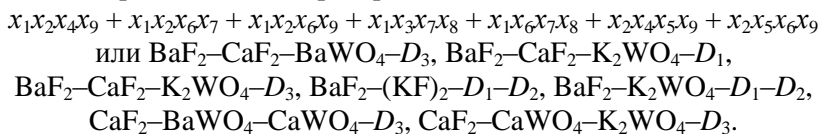
³ *Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники*

При исследовании многокомпонентных систем возникает необходимость деления диаграммы состава на подсистемы-симплексы с индивидуальными наборами схем кристаллизации. Для этого исходный комплекс можно описать в виде неориентированного графа, пронумеровав вершины (исходные компоненты и стехиометрические соединения), и записав матрицу смежности R с элементами: $r_{ij} = 1$, если вершина x_i соединена с вершиной x_j , и $r_{ij} = 0$, если связи между x_i и x_j нет [1]. Так, для простейшей взаимной системы (рис., *a*) матрица R_1 имеет вид:

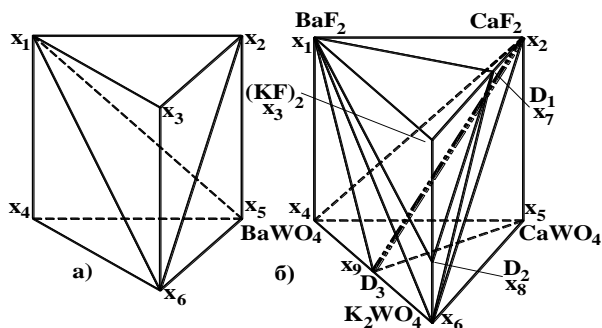
$$\begin{array}{c}
 x_1 \ x_2 \ x_3 \ x_4 \ x_5 \ x_6 \\
 R_1 = \begin{array}{c} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{array} \begin{array}{c} * \\ * \\ * \\ * \\ * \\ * \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ * \end{array} \left\| \right. , R_2 = \begin{array}{c} x_4 \\ x_5 \\ x_6 \\ x_7 \\ x_8 \\ x_9 \end{array} \begin{array}{c} * \\ * \\ * \\ * \\ * \\ * \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ ? \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ * \end{array} \left\| \right. .
 \end{array}$$

Ее нулевые элементы перемножаются с учетом закона поглощения $(x_2 + x_4)(x_3 + x_4x_5) = x_2x_3 + x_2x_4x_5 + x_3x_4 + x_4x_5 = x_2x_3 + x_3x_4 + x_4x_5$, то есть произведение $x_2x_4x_5$ исключается, потому что оно содержит в себе другое произведение $-x_4x_5$. К полученному результату $x_2x_3 + x_3x_4 + x_4x_5$ применяется инверсия – для каждого слагаемого выписываются не входящие в него вершины графа: $x_1x_4x_5x_6 + x_1x_2x_5x_6 + x_1x_2x_3x_4x_6$ – и получается список вершин трех тетраэдров, на которые разбивается исходный комплекс (рис., *a*).

Так как в системе Ba, Ca, K || F, WO₄ (рис., б) образуются соединения $D_1 = (KF)_2 \cdot 2CaF_2$, $D_2 = (KF)_2 \cdot 2K_2WO_4$, $D_3 = K_2WO_4 \cdot CaWO_4$, то по огранению нельзя судить обо всех связях между вершинами графа, поэтому неизвестные элементы матрицы R_2 обозначаются как "?". В этом случае процедуру нужно выполнять 8 раз ($C_n^m = n!/m!(n-m)! = 8$ при $n = 3$ и $m = 0..3$), перебирая значения "1" и "0" элементов x_2x_9 , x_4x_7 , x_7x_9 . В итоге, при $r_{2,9} = 1$, $r_{4,7} = r_{7,9} = 0$ после инверсии список тетраэдров состоит из:



В итоге, без эксперимента определяется единственный вариант полиэдрации со стабильной диагональю CaF_2-D_3 . Полиэдрация наиболее важна на стадии изучения системы для минимизации необходимого эксперимента. Смысл полиэдрации изученной системы заключается в том, чтобы проверить согласованность триангуляции ее граней и перейти к прогнозу новых вариантов полиэдрации при других температурах и давлениях.



Полиэдрация четверных взаимных систем:
 без соединений (а), Ba, Ca, K || F, WO₄ с диагональю x_2x_9 (б).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты 14-08-00453-а и 14-08-31468-мол-а).

Литература

1. Зыков А.А. Теория конечных графов. Новосибирск: Наука, 1969. 542 с.

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ЭПОКСИАМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© **Е. И. Лавренюк, Б. М. Мыхаличко, П. В. Пастухов**
*Львовский государственный университет безопасности
жизнедеятельности, г. Львов, Украина*

Пожары, вызванные горением полимерных материалов, наносят значительный вред окружающей среде. Поэтому в мировой практике постоянно ведется поиск путей снижения горючести полимеров, уменьшения выделения дыма и токсичных продуктов при их горении. Большинство из известных на сегодняшний день способов решения этой проблемы базируется на введении в полимерный материал галогенсодержащих добавок. Однако причастность таких веществ к разрушению озонового слоя Земли вызывает потребность разработки более совершенных методов ограничения горючести полимеров.

В качестве новых антипиренов эпоксиаминных композиций предложено использовать соли переходных металлов. Вследствие подбора оптимального технологического режима приготовления эпоксиаминных композиций, модифицированных солями *d*-металлов, получены однородные по структуре, с глянцевой поверхностью, эстетически привлекательные материалы. Они экологобезопасны и характеризуются повышенной огнестойкостью. В частности, скорость выгорания, потеря массы, максимальная температура газообразных продуктов горения, коэффициент дымообразования модифицированных композиций существенно ниже, а температура воспламенения – выше, чем у композиций без добавления антипиренов. Кроме того, разработанные композиции обладают высокими физико-механическими свойствами.

Положительный эффект модифицирования эпоксиаминных композиций солями переходных металлов достигается за счет химического связывания молекул азотсодержащего отвердителя с атомами металла неорганической соли в координационные соединения.

АНИОННОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТАХ СОСТАВА $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ ($Ln = La, Nd, Eu$)

© А. В. Логвинова¹, Ю. Л. Тушинова^{1,2}, Ж. Г. Базарова^{1,2}

¹ Бурятский государственный университет

² Байкальский институт природопользования СО РАН

г. Улан-Удэ

Поиск новых сегнето-, пьезоэлектриков, лазерных и люминесцентных материалов позволил накопить большой объем сведений о двойных молибдатах редкоземельных элементов (РЗЭ) разных составов с различным сочетанием катионов. В то же время комбинации различных анионов, их варьирование открывают возможности для синтеза новых перспективных материалов.

Данная работа посвящена модификации анионной части двойных молибдатов РЗЭ и циркония $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ замещением молибдат-иона на вольфрамат-ион. Кристаллическая структура $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ каркасная, построена из трех видов полиэдров: MoO_4 -тетраэдров, ZrO_6 -октаэдров и девятивершинников LnO_9 . Для определения влияния анионных составов на особенности фазообразования и реализацию структурного типа двойного молибдата $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ (тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$) рассмотрены составы $Ln_2Zr_3(MoO_4)_{9-x}(WO_4)_x$ ($0.1 \leq x \leq 8$).

Образцы для исследования готовили методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker AXS (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор).

Результаты РФА синтезированных образцов показали, что их фазовый состав зависит от температуры и содержания вольфрама. Образование однофазных молибдато-вольфраматов со структурой $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ в исследованном температурном интервале (450–850°C) ограничено составами $Ln_2Zr_3(MoO_4)_{9-x}(WO_4)_x$ ($0.1 \leq x \leq 2.25$).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президиума РАН 8.12 и Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 28.

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА
СОСТАВА $\text{Vi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7\pm\delta}$**

**© А. Н. Шагохина, Ю. В. Емельянова, Е. С. Буянова,
В. М. Жуковский**

*Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г.Екатеринбург*

На настоящий момент одно из активно развиваемых направлений науки и техники связано с разработкой твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Эффективность функционирования ТОТЭ в значительной мере определяется электрохимической активностью электролита.

Наибольшее внимание в системе оксид висмута – оксид ниобия в последние годы уделяется сложным оксидам из области, обогащенной оксидом висмута. Интерес к сложным оксидам на основе Vi_2O_3 , допированным в подрешетку Nb^{5+} такими ионами как Ti^{4+} , Ta^{5+} , La^{5+} , Zr^{4+} , W^{6+} и некоторыми другими, обусловлен возможной стабилизацией высокопроводящей δ -фазы Vi_2O_3 , увеличением электропроводности и ее кислород-ионным характером. Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и физико-химических свойств замещенных ниобатов висмута состава $\text{Vi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$). Твердые растворы получали по стандартной керамической технологии на воздухе и с помощью растворных методов синтеза (конечная температура синтеза 1113 К). Фазовый состав образцов установлен с помощью РФА (ДРОН-3М, CuK_α -излучение). В рамках кубической ячейки описана кристаллическая структура полученных веществ. Проведена оценка размеров частиц порошков. Для спеченных брикетов выполнены термомеханические исследования (дилатометр DIL 402С). Методом РЭМ проведено изучение морфологии и состава поверхности спеченных образцов (растровый электронный микроскоп JOEL JSM-630LA). Исследование электропроводности проведено методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в температурном интервале 1073–573 К. Построены температурные зависимости электропроводности в координатах

$Ig\sigma - 1/T$. Оценены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы ячеек. Выявлены составы, наиболее перспективные по величине общей электропроводности и термической стабильности.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ НА БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ПОЛИАМИДОВ С ПОЛИОЛЕФИНАМИ

© **В. В. Рыжов, А. Н. Иванов, В. А. Лопатко, Е. В. Калугина**
Управляющая компания «Группа ПОЛИПЛАСТИК», г. Москва

Важный вопрос при производстве полимерных труб для горячего водоснабжения (ГВС) – газопроницаемость полимерного материала. Известно, что кислород является катализатором процессов коррозии металлических частей трубопровода и теплообменников.

Для защиты от проникновения кислорода внутрь трубы используется опыт производства многослойной упаковки, то есть сэндвич-конструкций, в которых присутствует кислородозащитный слой из EVOH – лидера по барьерности против кислорода и CO₂. Однако работоспособность EVOH ограничена до 90°C. Трубы для ГВС работают до 115°C, поэтому вопрос разработки полимерного барьерного материала для данного применения весьма актуален. В мире развиваются несколько подходов решения данной проблемы – это использование смесей полимеров, а также нанонаполненных полимерных композитов.

В работе исследовали влияние органоимодифицированного монтмориллонита на барьерные свойства смесей ПА/ПО. Показано, что при введении до 5 % наноглин происходит заметное увеличение физико-механических показателей, особенно, модуля упругости. Результаты оценки кислородопроницаемости показали, что если при комнатной температуре кислородопроницаемость EVOH существенно ниже, чем у нанокompозита (ПА/ПО – $5.9 \cdot 10^{-12}$, EVOH – $2.14 \cdot 10^{-12}$), то при 90°C нанокompозит пропускает уже примерно на 1/3 меньше кислорода, чем EVOH (ПА/ПО – $7.1 \cdot 10^{-10}$, EVOH – $2.23 \cdot 10^{-10}$).

НОВЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ФЕНТОНА НА ОСНОВЕ ИЕРАРХИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

© К. А. Сашкина¹, Н. А. Рудина¹, Д. А. Овчинников^{1,2},
Е. В. Пархомчук^{1,2}

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

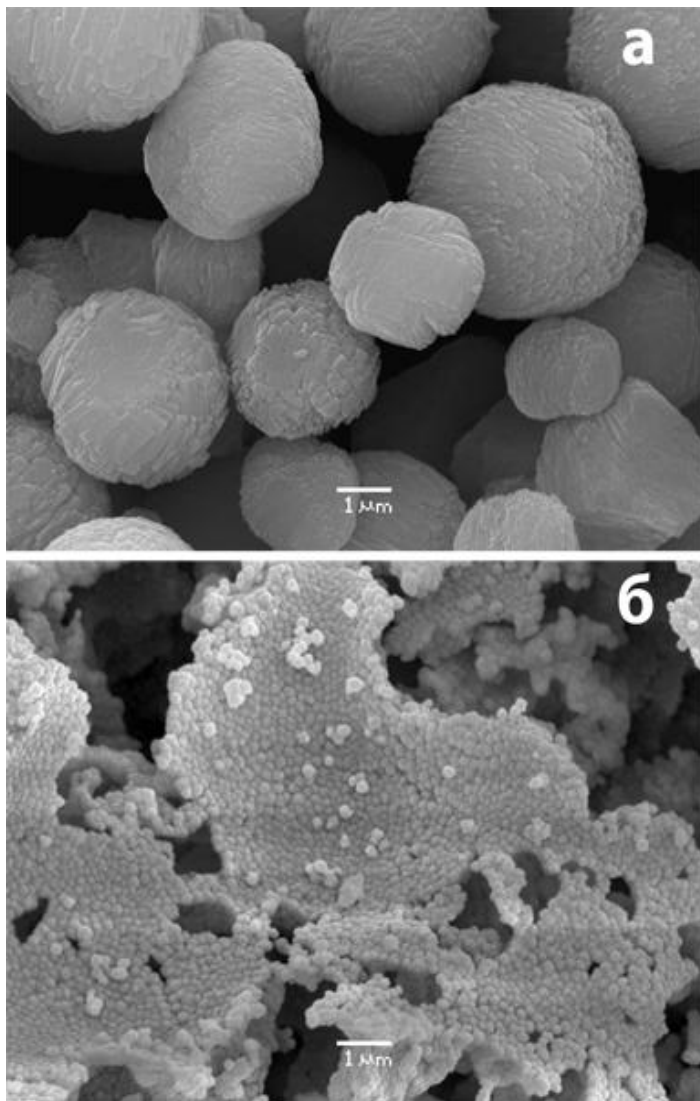
² *Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет*

Цеолиты – уникальный класс кристаллических алюмосиликатов, имеющих большую площадь удельной поверхности (350–450 м²/г), сформированную упорядоченными микропорами молекулярного размера (0.25–1 нм). Однако большая часть активных центров цеолита, расположенных внутри микропор, оказывается недоступной для крупных молекул, поэтому катализаторы на основе цеолитов недостаточно эффективны в реакциях с участием высокомолекулярных соединений.

Целью данного исследования являлась разработка методов синтеза активных и стабильных катализаторов на основе иерархических цеолитов FeZSM-5 для полного окисления органических макромолекул пероксидом водорода.

Получен ряд образцов цеолита FeZSM-5 с различной морфологией и размером частиц. Иерархические цеолиты синтезировали в присутствии плотноупакованных полистирольных сфер в качестве темплата, формирующего транспортную систему макропор. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, лазерной дифракции, низкотемпературной адсорбции N₂ и Ar и электронной микроскопии. На рисунке представлены снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) традиционного и «вспененного» иерархического цеолита FeZSM-5. Каталитическая активность и стабильность цеолитов в реакциях разложения H₂O₂ и окисления ЭДТА и лигнина пероксидом водорода исследованы в сравнении с раствором Fe(NO₃)₃ и аморфным образцом Fe₂O₃/SiO₂. Иерархический цеолит оказался значительно эффективнее традиционного аналога в полном окислении крупных молекул. Полученные катализаторы имеют высокий потенциал для очистки

жидких радиоактивных отходов от органических соединений, образующих прочные комплексы с ионами тяжелых металлов.



Снимки СЭМ традиционного (а) и иерархического (б) цеолита FeZSM-5.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

© А. С. Матвеев¹, Т. С. Харламова²

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

² Национальный исследовательский Томский
государственный университет

Основным сырьем химической и нефтехимической промышленности является природный газ, важнейший компонент которого – метан. Таким образом, одна из актуальных проблем современной химической технологии – поиск относительно дешевых и простых способов получения из метана углеводородов с большим числом атомов углерода в молекуле. Главную роль в таких процессах играют катализаторы.

Повышенную каталитическую активность в окислительной димеризации метана (ОДМ) при пониженных температурах проявляет силикат лантана со структурой апатита [1].

В данной работе представлены результаты, полученные для допированных алюминием силикатов лантана со структурой апатита составов $\text{La}_{9,33+y/3+x}(\text{SiO}_4)_{6-y}(\text{AlO}_4)_y\text{O}_{2+3x/2}$ ($y = 0, 0.05, 1; x = 0.33$), приготовленных методами механической активации, золь-гель синтеза и соосаждения.

Образцы недопированных и допированных алюминием силикатов лантана исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ИК-спектроскопии, РЭМ и ПЭМ.

Согласно РФА, все полученные образцы практически однофазны и обладают структурой апатита. Увеличение атомного отношения Al/Si в образце сопровождается увеличением объема элементарной ячейки апатита, что свидетельствует о замещении относительно небольших ионов кремния на более крупные ионы алюминия в решетке кремниевого апатита. Наличие полос поглощения в области $700\text{--}850\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах допированных алюминием препаратов связано с присутствием ионов алюминия в изолированном тетраэдрическом окружении, что дополнительно подтверждает их внедрение в позиции кремния в решетке апатита.

Кроме того, данные ИК-спектроскопии подтверждают обусловленное изоморфным замещением кремния алюминием уменьшение количества катионных вакансий в структуре апатита.

Установлено, что замещение кремния алюминием приводит к улучшению каталитических характеристик силикатов лантана в реакции ОДМ. Однако, каталитические характеристики в реакции ОДМ образцов аналогичного состава, приготовленных различными методами, заметно различаются. Образцы, полученные с помощью механической активации, обладают наименьшей каталитической активностью. Каталитическая активность образцов, приготовленных методами золь-гель синтеза и соосаждения, существенно выше; при этом препараты, полученные соосаждением, показали самую высокую каталитическую активность среди исследованных образцов.

Наблюдаемое изменение каталитических свойств силикатов в зависимости от метода приготовления коррелирует с уменьшением размера первичных частиц и степенью их слияния и уплотнения. Влияние метода синтеза связано с возможным образованием на доменных границах центров, активных в окислении метана до CO / CO_2 , а также анизотропией решетки апатита.

Литература

1. Zhang X.-H., Yi X., Zhang J. et al. // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. P. 10244.

СИНТЕЗ И ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ « Fe_2O_3 /МОНТМОРИЛЛОНИТ»

© **С. Н. Моглоева**¹, **Э. Ц. Дашинамжилова**², **С. Ц. Ханхасаева**^{1,2}

¹*Бурятский государственный университет*

²*Байкальский институт природопользования СО РАН
г. Улан-Удэ*

Природные глинистые минералы широко используются в различных областях человеческой деятельности. Область

их применения – это производство керамических и строительных изделий, нефтедобыча и нефтепереработка, металлургия, химическая, бумажная, фармацевтическая и другие отрасли промышленности. Природные глины также используются в качестве сорбентов, ионообменников, катализаторов и носителей катализаторов [1]. Развитие новых способов модификации структуры глин путем расширения их межслоевого пространства интеркалированием крупных неорганических комплексных катионов возобновило интерес исследователей к глинистым материалам и привело к созданию новых пористых материалов, называемых интеркалированными или пиллар-глинами [2, 3]. Интеркалированные глины, в отличие от природных глин, обладают развитой пористой структурой, высокой удельной поверхностью, повышенной термической и гидролитической устойчивостью. Эти структурные особенности, а также наличие активных центров различной природы, высокие эксплуатационные характеристики обуславливают применение интеркалированных материалов в процессах очистки газов и жидкостей, катализе и адсорбционных технологиях. Интеркалирование слоистых алюмосиликатов оксидами поливалентных металлов существенно изменяет их адсорбционно-структурные характеристики. Одним из перспективных способов получения материалов, содержащих оксиды переходных металлов в мезопористой структуре, является золь-гель синтез. Данный метод позволяет получать материалы с регулируемым размером пор и контролировать гомогенность распределения в них наноразмерных частиц оксида железа.

В данной работе получены материалы « Fe_2O_3 / монтмориллонит» в процессе комплексного модифицирования, состоящего из стадий: 1) перевод природного монтмориллонита (ММ) в Na-форму; 2) диспергирование частиц Na-ММ в воде воздействием ультразвука; 3) приготовление золя полигидроксокомплексов (ПГК) железа; 4) замещение катионов Na^+ в Na-ММ на поляядерные гидроксокатионы железа; 5) промывание интеркалированного ММ дистиллированной водой; 6) сушка при комнатной температуре; 7) термообработка при 500°C . Нами проведены исследования элементного состава и текстурных свойств образцов материалов « Fe_2O_3 / монтмориллонит» методами химического анализа, РФА,

низкотемпературной адсорбции азота. Данные РФА подтверждают, что в процессе синтеза и последующей термообработки образцов при 500°C происходит закрепление оксидов железа в межслоевом пространстве ММ. Химический анализ на содержание железа, проведенный орто-фенантралиновым методом после выдерживания образцов в концентрированной соляной кислоте, показал, что содержание железа зависит от условий синтеза и составляет 17.9–25.4 мас. %. По результатам низкотемпературной адсорбции азота образцы имеют мезопористую структуру и обладают большей удельной поверхностью по сравнению с исходным ММ.

Литература

1. *Тарасевич Ю.И.* Химия и технология воды. 1994. Т. 16. С. 626.
2. *Brindley G.W., Sempels R.E.* // *Clays Clay Miner.* 1977. Vol. 25, № 3. P. 229.
3. *Peng Yuan, Fanza Annabi-Bergaya, Qi Tao et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 324. P. 142.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНО-TiO₂, ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ХЛОРОФИЛЛАМИ

© Л. Н. Оболенская, Е. В. Савинкина, Д. С. Сурцук, Ю. Ю. Орехова, А. А. Родина, В. Р. Сотников, Г. М. Кузьмичева
Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

Основным фотокатализатором, используемым для очистки воды и воздуха, является нано-TiO₂, который активен только при облучении в УФ-диапазоне. Для получения фотокатализаторов, активных в видимом диапазоне, необходима фотосенсибилизация TiO₂, например, органическими красителями – порфириновыми, цианиновыми, полипиридиновыми и др. Представляется интересным использование в качестве сенсibilizаторов природных порфиринов – хлорофиллы А (C₅₅H₇₂O₅N₄Mg) и В (C₅₅H₇₀O₆N₄Mg) [1], которое ранее не исследовалось.

Цель работы – получение и изучение фотокаталитической активности образцов с нано- TiO_2 , сенсibilизированных природной смесью хлорофиллов А и В.

Образцы с диоксидом титана получены «мягким» способом, близким к описанному в [2]:

№	Объект модифицирования	Способ модифицирования
I	гидрозоль $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$	Введение (вместе с коагулянтom Cs_2SO_4) спиртового раствора хлорофиллов
II	готовый TiO_2 (после 0.3 ч гидролиза TiOSO_4 при $88-92^\circ\text{C}$)	обработка спиртовым раствором хлорофиллов
III	готовый TiO_2 (после 4 ч гидролиза TiOSO_4 при $87 \pm 0.5^\circ\text{C}$)	
IV	готовый TiO_2 (после 4 ч гидролиза TiOSO_4 при $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$)	обработка водно-спиртовой суспензией хлорофиллов

Через 5 минут после добавления растворов Cs_2SO_4 и хлорофиллов к гидрозолью $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (в условиях, воспроизводящих условия синтеза образца I) происходит образование жгутоподобных агрегатов размерами $\sim 40 \times 770$ мкм. Размеры агрегатов, образующихся как при коагуляции TiO_2 в отсутствие хлорофиллов (около 540×730 мкм), так и при высаливании хлорофиллов в отсутствие TiO_2 (около 450×490 мкм) превышают размеры частиц, образующихся при их совместной агрегации. Вероятно, соосаждающиеся частицы TiO_2 и хлорофиллов оказывают друг на друга диспергирующее влияние. Уменьшение размеров частиц в присутствии хлорофиллов способствует увеличению удельной поверхности фотокатализатора, что должно повышать активность образцов.

Во всех образцах методом РФА зафиксирована смесь двух полиморфов TiO_2 : η - TiO_2 и анатаза. В образце I и в TiO_2 , использованном для приготовления образца II, содержится заметное количество $\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}y\text{H}_2\text{O}$ ($y \sim 1$). При модификации последнего хлорофиллом (образец II) происходит резкое уменьшение содержания примеси $\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}y\text{H}_2\text{O}$ ($y \sim 1$).

Фотокаталитическая активность (ФА) образцов в видимом диапазоне изучена на реакции разложения метилового оранжевого при облучении люминесцентной зеркальной лампой мощностью 15 (75) Вт с цветовой температурой 4200 К. Оказалось, что $\text{ФА(I)} > \text{ФА(II)} > \text{ФА (хлорофиллы A и B без TiO}_2) > \text{ФА(III)} > \text{ФА(IV)}$. Таким образом, при увеличении размера частиц сенсibiliзируемого TiO_2 и/или хлорофиллов активность продукта падает. ФА всех полученных образцов превышает ФА аналогов, содержащих копропорфиринаты Pd(II) и Pt(II) [3].

В ходе работы установлено, что фотосенсибилизация образцов с нано- TiO_2 природной смесью хлорофиллов A и B эффективнее, чем модифицирование синтетическими копропорфиринатами Pd(II) и Pt(II). Установлено, что наиболее эффективным из трех использованных способов модифицирования является введение раствора хлорофиллов в гидрозоль $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ с последующим сосаждением титаноксидных и хлорофилльных частиц.

Литература

1. Балаев Т.А., Молдавер Б.Л., Каплуновская М.Н. // Патент РФ № 2320360 С1 (2006).
2. Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М., Оболенская Л.Н., Доморощина Е.Н. // Патент РФ № 2469954 С2 (2011).
3. Замилацков И.А., Савинкина Е.В., Волов А.Н. и др. // Макрогетероциклы. 2012. Т. 5, № 4–5. С. 308.

ПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН ГИДРОХЛОРИДА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

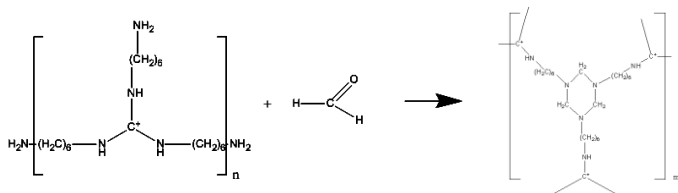
© **О. С. Очиров, С. А. Стельмах**

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГх) является водорастворимым полимером, обладает широким спектром свойств и способен к гелеобразованию.

ПГМГгх образуется в результате поликонденсации гексаметилендиамина (ГМДА) с гуанидин гидрохлоридом (ГГХ). Нами проведен синтез ПГМГгх при соотношении мономеров от эквимольного до стехиометрического в течение 3 ч при температуре 165°C.

Известно [1], что аммиак взаимодействует с формальдегидом, образуя гексаметилентетрамин (уротропин). Нами было предположено, что ПГМГгх, у которого есть концевые аминогруппы, будет взаимодействовать с формальдегидом аналогично по схеме:



Реакция ПГМГгх с формальдегидом привела к образованию гидрогелей, набухающих в воде и коллапсирующих в кислой среде. На ИК-спектре ПГМГгх/формальдегид (рис. 1) присутствует полоса в области 2780 см⁻¹; вероятно эти колебания принадлежат изолированной -CH₂- группе, расположенной между двумя атомами азота. Для подтверждения данного предположения был синтезирован поливинилформаль (ПВФ) по стандартной методике [2], в структуре которого находится изолированная метиленовая группа между двумя атомами кислорода. На ИК-спектре ПВФ обнаружено наличие полосы в той же области 2780 см⁻¹ (рис. 1) характерной для симметричных валентных колебаний изолированной -CH₂-группы [3]. Аналогичное расположение полос позволяет косвенно подтвердить взаимодействие ПГМГгх с формальдегидом по предложенной схеме.

ТГ/ДСК анализ гидрогелей (рис. 2) показал, что потеря массы для всех образцов начинается в одинаковых температурных интервалах и сопровождается характерным экзотермическим эффектом при 225–229°C. Предположительно, в этих условиях происходит отщепление метиленовой группы, заключенной между двумя атомами азота. Остальные эффекты связаны с разложением ПГМГгх [4].

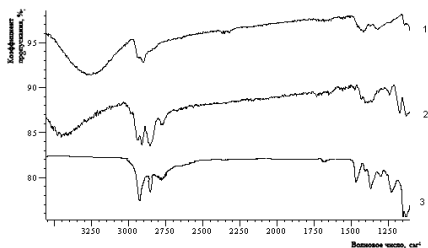


Рис. 1. ИК спектр ПВС^о(1), ПВФ^о(2), ПГМГГх^о/Формальдегид^о(3).

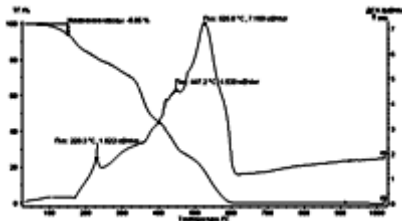


Рис. 2. ТГ/ДСК 1:1.3 геля.

Литература

1. *Огородников С.К.* Формальдегид, Л., Химия, 1984. С. 104.
2. *Ушаков С.Н.* Поливиниловый спирт и его производные, Т. 1. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 335.
3. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М.: Мир, 1965. С.167.
4. *Стельмах С.А., Базарон Л.У., Могнонов Д.М.* // Журн. прикл. химии. 2010. Т.83, № 2. С. 244.

НОВЫЕ ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ МОЛИБДАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© **А. Н. Осокина¹, Ю. М. Кадырова², О. М. Басович²,
Е. Г. Хайкина^{1,2}**

¹ *Бурятский государственный университет*

² *Байкальский институт природопользования СО РАН
г. Улан-Удэ*

Специфика кристаллохимии катионов Ag^+ позволяет ожидать формирования соединений с высокой ионной проводимостью, а также проявления СЭ-СИП (сегнетоэлектрического – суперионнопроводящего) состояния. Такие свойства обнаружены у многих серебросодержащих соединений, таких как $RbAg_4I_5$, $AgSbOSiO_4$, $AgSbOGeO_4$, Ag_2MgAlF_7 , $Ag_{26}I_{18}W_4O_{16}$, AgI^o/Ag_2MoO_4 , $Ag_4A_2Zr(MoO_4)_6$ ($A = Mg, Mn, Co, Zn$) и др. [1, 2].

В настоящей работе с целью получения новых двойных и тройных молибдатов как основы функциональных материалов рентгенографически исследованы фазовые равновесия в солевых системах, содержащих серебро, рубидий (цезий) и трехвалентные металлы.

При изучении системы молибдат серебра – молибдат рубидия обнаружено образование нового глазеритоподобного соединения стехиометрического состава 1:3, не имеющего заметных областей гомогенности. Построена фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4$. Выявленный в ней двойной молибдат $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ синтезирован в поли- и монокристаллическом состоянии. Исследование твердофазного взаимодействия компонентов в аналогичной цезиевой системе позволило установить существование двойного молибдата ориентировочного состава 3:1.

С учетом литературных и полученных в настоящей работе данных по двойным ограничивающим системам изучено фазообразование в тройных солевых системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) и $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Bi}, \text{Nd}, \text{Yb}, \text{In}, \text{Sc}$).

Системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ изучены в интервале температур 350–500°C методом «пересекающихся разрезов». В двух из них ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) обнаружены промежуточные фазы, определение состава которых без монокристалльных данных затруднено. Образование аналогичных тройных молибдатов зафиксировано также с $\text{Ln} = \text{Eu--Tb}, \text{Ho--Tm}, \text{Lu}$.

Все исследованные системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Bi}, \text{Nd}, \text{Yb}, \text{In}, \text{Sc}$), за исключением неодимовой, являются фазообразующими. Система с участием молибдата индия наиболее богата промежуточными соединениями: в ней выделены два тройных молибдата составов $\text{Ag}_7\text{Cs}_{11}\text{In}_4(\text{MoO}_4)_{15}$ и $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$. Фаза, аналогичная первой, образуется и в системе с иттербием. Кроме того, она синтезирована с лютецием. В системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ обнаружены соединения $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$. По данным порошковой рентгенографии, найденные фазы принадлежат к четырем структурным типам, изоформульны тройным молибдатам, полученным при изучении аналогичных

натрийсодержащих систем, и построены на близкой с ними структурной основе. Особенности строения тройных молибдатов натрия, цезия и трехвалентных элементов способствуют проявлению ими повышенной натрий-ионной проводимости [3]. Основываясь на общности структур рассматриваемых семейств натриевых и серебряных соединений, а также близости ионных радиусов Na^+ и Ag^+ , можно предположить, что синтезированные в настоящей работе тройные молибдаты также представляют интерес как потенциальные ионные проводники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-01020).

Литература

1. *Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. 616 с.
2. *Khobrakova E.T., Morozov V.A., Khasanov S.S. et al.* // Solid State Sciences. 2005. Vol. 7. P. 1397.
3. *Ускова А.А., Басович О.М., Солодовников С.Ф. и др.* // Матер. Всерос. науч. конф. с межд. участием «Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2012. С. 158.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ $\text{AO}-\text{CoO}_x-\text{MoO}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$)

© Н. Н. Попова, С. Ф. Солодовников, Н. Г. Наумов
*Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск*

Сложнооксидные перовскиты являются перспективными функциональными материалами, подходящими в качестве мультиферроиков, полуметаллических ферромагнетиков, твердых электролитов, материалов анодов твердооксидных топливных элементов, термоэлектриков и т.д. С целью получения новых перовскитоподобных соединений нами изучены субсолидусные

фазовые равновесия в тройных оксидных системах $\text{AO}-\text{CoO}_x-\text{MoO}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) при температурах 1000 и 1100°C.

Ранее в системе $\text{SrO}-\text{CoO}_x-\text{MoO}_3$ зафиксировано образование единственной тройной фазы состава $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$, обладающей магнитоэлектрическим эффектом [1]. Структура $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ представляет собой тетрагонально искаженный тип «двойного перовскита», где чередуются октаэдры CoO_6 и MoO_6 [2]. Проведенные нами исследования подтвердили эти данные, а также позволили построить субсолидусную триангуляцию системы.

При анализе фазового состава образцов системы $\text{BaO}-\text{CoO}_x-\text{MoO}_3$ обнаружено новое соединение $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{MoO}_{9-x}$, которое кристаллизуется в типе двойного перовскита. Показано, что ранее найденная фаза $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$ [3] представляет собой механическую смесь $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{MoO}_9$ и BaMoO_4 .

В индивидуальном состоянии $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ и $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{MoO}_9$ получены методом золь-гель синтеза с дальнейшим прокаливанием образцов в течение 5–10 ч при 1250 и 1150°C, соответственно. Фазы плавятся инконгруэнтно при температурах 1409 (Ca) и 1190°C (Ba).

Литература

1. *Ivanov S.A., Eriksson S.-G., Tellgren R. et al. // Z. Kristallogr. Suppl. 2006. Vol. 23. P. 537.*
2. *Etz C., Stoeffler D. // Eur. Phys. J. 2006. B. 54. P. 429.*
3. *Martinez-Lope M.J., Alonso J.A. et. al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. P. 2463.*

РАЗРАБОТКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАМОКШИХ КАБЕЛЕЙ СВЯЗИ

© **А. А. Родина, В. А. Решетов, А. А. Сапишева**

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

На городских и сельских телефонных сетях в настоящее время широко применяются многопарные телефонные кабели с полиэтиленовой изоляцией жил и полиэтиленовой оболочкой.

Один из характерных видов повреждений кабелей связи – нарушение герметичности муфт и оболочек кабелей вследствие проникновения грунтовой воды. В результате ухудшаются электрические характеристики линии: увеличивается рабочая емкость цепей, понижается сопротивление изоляции, повышается рабочее затухание между цепями, вплоть до прекращения связи [1].

Радикальным средством, обеспечивающим стабильность электрических характеристик, является герметизация сердечника замкнутого кабеля жидким гидрофобным наполнителем. При этом диэлектрические характеристики цепей заполненного кабеля восстанавливаются до существующих норм, рабочая емкость увеличивается на 10–15 % и достигают значений кабелей с гидрофобным наполнением типа ГППЗ [2].

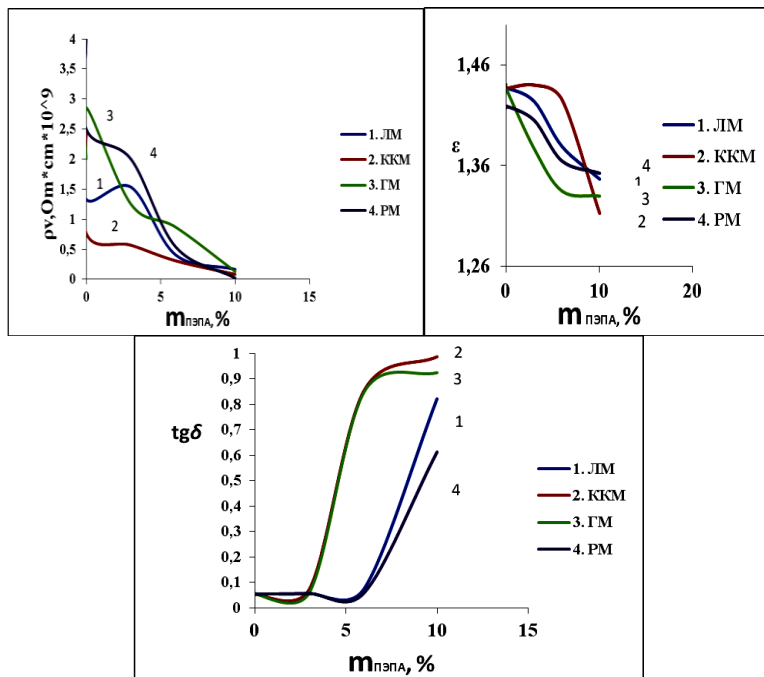
Заполимеризованный гидрофобный наполнитель в телефонном кабеле для обеспечения хорошей изоляции должен иметь высокие диэлектрические характеристики ($\rho_v = 10^{10}$ – 10^{12} Ом·см; $\varepsilon = 3.5$ – 4.0 , $tg\delta = 0.09$) [3].

Растительные масла (кукурузное, горчичное, репейной, льняное) являются подходящими системами для применения их в синтезе гидрофобных наполнителей. Значения диэлектрических характеристик исследуемых растительных масел ($\rho_v = 10^{10}$ Ом·см; $\varepsilon = 3.8$, $tg\delta = 0.09$) соответствуют ожидаемым характеристикам.

На рисунке представлены зависимости диэлектрических показателей загелированных гидрофобных наполнителей на основе растительных масел, модифицированных перекисью водорода, от количества отвердителя.

Свойства растительных масел определяются главным образом активными функциональными группами (двойная связь, карбоксильные, гидроксильные группы), содержащимися в их структуре. Перекись водорода путем эпоксицирования двойных связей полидиенов превращает их в термически устойчивые оксирановые циклы, которые играют положительную роль в процессе полимеризации растительных масел, что позволило управлять кинетикой процесса. Наибольшее значение удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) наблюдаются у загелированной системы репейного масла с отвердителем в количестве 3 % – $2.3 \cdot 10^{10}$ Ом·см. Значения диэлектрической

проницаемости (ϵ) наиболее высокие для системы кукурузного масла с отвердителем в количестве 3 % – 1.4. Для систем на основе льняного и репейного масла с отвердителем в количестве 3 % наименьшее значение тангенса диэлектрических потерь ($tg\delta$) находятся соответствует 0.08.



Зависимости диэлектрических показателей (ρ_v ; ϵ ; $tg\delta$) гидрофобных наполнителей на основе растительных масел, модифицированных перекисью водорода, от количества отвердителя.

Литература

1. Парфенов Ю.А., Вознюк В.М. // Электросвязь. 2004. № 11. С. 10.
2. Козина А.М., Селиверов Д.И. // Матер. междунар. заоч. науч. конф. Чита: Изд-во Молодой ученый, 2012. С. 67.
3. Каверинский В.С., Смехов Ф.М. Электрические свойства лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1990. С. 160.

ИЗОПЛЕТЫ СИСТЕМ LiF–NaF–LnF₃ (Ln = La, Nd)

© **Б. К. Дугаров**¹, **В. И. Луцык**^{1,2}, **А. Э. Зеленая**², **Р. Н. Савчук**³

¹ Бурятский государственный университет

² Институт физического материаловедения СО РАН

г. Улан-Удэ

³ Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского

НАН Украины, г. Киев, Украина

Фторидные системы характеризуются как возможное топливо для расплавно-солевых реакторов. В литературе приводится множество вариантов потенциального топлива, как рассчитанных термодинамическими пакетами, так и изученных экспериментально. Однако представленная информация о строении фазовых диаграмм (ФД) ограничивается только визуализацией поверхностей ликвидуса и некоторым количеством разрезов, тогда как для получения информации о протекающих фазовых равновесиях и расшифровки разрезов необходима полная модель диаграммы.

Модель ФД системы Li, Na, La || F [1] включает 4 поверхности ликвидуса, 10 линейчатых поверхностей, 2 горизонтальные плоскости при температурах невариантных точек, 1 вертикальную триангуляционную плоскость (рис. 1); 5 двухфазных областей ($L + \text{LiF}$, $L + \text{LaF}_3$, $L + \text{NaF}$, $L + R$, $\text{LiF} + R$) и 7 трехфазных областей ($L + \text{NaF} + \text{LiF}$, $L + \text{LaF}_3 + \text{LiF}$, $L + \text{LiF} + R$, $L + \text{LaF}_3 + R$, $L + \text{NaF} + R$, $\text{NaF} + \text{LiF} + R$, $\text{LaF}_3 + \text{LiF} + R$), где $R = \text{NaLaF}_4$. Для планирования эксперимента в системе Li, Na, Nd || F [2] реализована гипотетическая модель ФД (рис. 2, а), основанная на данных о строении бинарных систем и на предположении о протекании трех невариантных превращений ($E: L_E \rightarrow \text{LiF} + \text{NaF} + R_2$, $P_1: L_{P1} + \text{NdF}_3 \rightarrow \text{LiF} + R_2$, $P_2: R_1 \rightarrow L_{P2} + \text{NdF}_3 + R_2$; $R_1 = \text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$ и $R_2 = \text{NaNdF}_4$), которая сформирована 5 поверхностями ликвидуса, 18 линейчатыми поверхностями, 3 горизонтальными плоскостями, вертикальной плоскостью ($\text{LiF}-R_2$), одним солидусом и двумя сольвусами на огранении области R_1 (рис. 2). Для исследования системы методом конод необходимы экспериментальные данные по разрезу $e_{\text{AB}}P_{\text{AR}_1}$, определяющему направление конод на точки P_1 и P_2 (рис. 2, а).

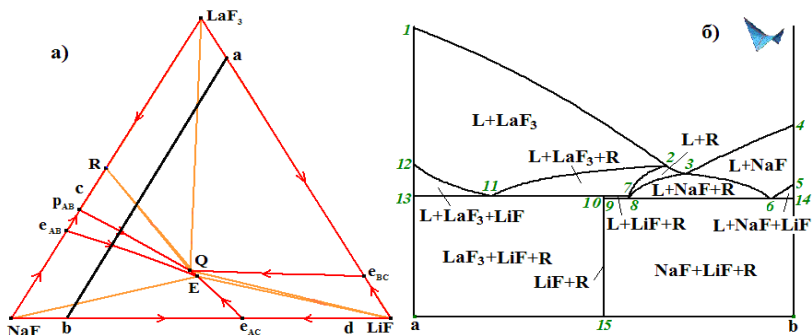


Рис. 1. XY проекция фазовой диаграммы системы LiF–NaF–LaF₃ (а), разрез *ab* (б)

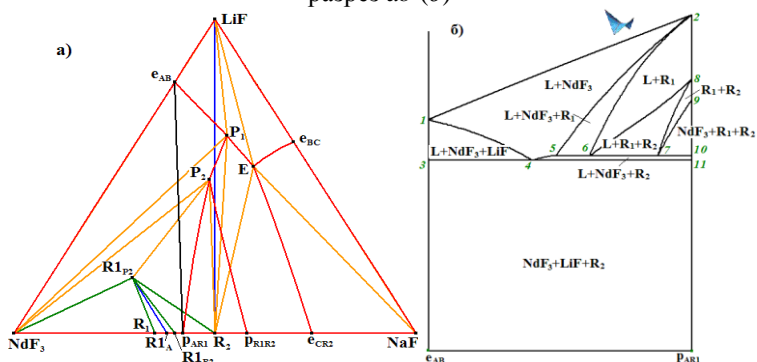


Рис. 2. XY проекция фазовой диаграммы системы LiF–NaF–NdF₃ (а), разрез *e_{AB}P_{ARI}* (б)

Такое комплексное изучение свойств фторидных систем дает возможность оптимизировать выбор топлива и предсказать его свойства, а также создает теоретическую базу для экспериментальной работы.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты № 14-08-00453-а и 14-08-31468-мол-а).

Литература

1. Савчук Р.Н., Файдюк Н.В., Омельчук А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 6. (в печати).
2. Сокольский В.Э., Роик А.С., Давиденко А.О. и др. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 8. С. 904.

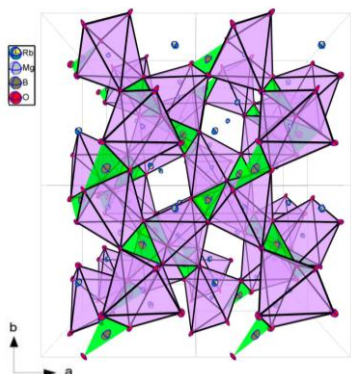
СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО БОРАТА RbMgBO_3

© Р. В. Курбатов

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

Работа посвящена определению структуры двойного бората состава RbMgBO_3 . Соединение получено методом твердофазной реакции из оксида магния, карбоната рубидия и борной кислоты отжигом в интервале температур 450–700°C в течение 100 ч [1]. Для решения и уточнения структуры использовали массив экспериментальных данных, полученный на дифрактометре D8 Advance с позиционным детектором Vantec-1.

Решение и уточнение структуры проведено методами индентирования и Ритвелда с помощью программы TOPAS 4.2. Установлено, что RbMgBO_3 (рис.) кристаллизуется в кубической сингонии, пр. гр. $P2_13$, $a = 6.9544(1) \text{ \AA}$, $V = 336.335(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.



Кристаллическая структура
 RbMgBO_3
(проекция по оси Z).

В докладе приводится пошаговое решение и уточнение структуры RbMgBO_3 по рентгенограмме порошка без использования изоструктурных аналогов.

Работа поддержана РФФИ (проект № 11-03-00867a) и Междисциплинарным интеграционным грантом СО РАН № 28.

Литература

1. Kurbatov R.V., Solovyov L.A., Bazarov B.G. et al. // Solid State Commun. 2013. Vol. 172. P. 33.

НОВЫЕ ИОНОПРОВОДЯЩИЕ ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ С АЛЛЮОДИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

© **А. А. Савина**^{1,2}, **С. Ф. Солодовников**^{3,4}, **Д. А. Белов**⁵,
О. М. Басович¹, **З. А. Солодовникова**³, **И. А. Гудкова**³,
С. Ю. Стефанович⁵, **Б. И. Лазорьяк**⁵, **Е. Г. Хайкина**^{1,2}

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН

² Бурятский государственный университет

г. Улан-Удэ

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск

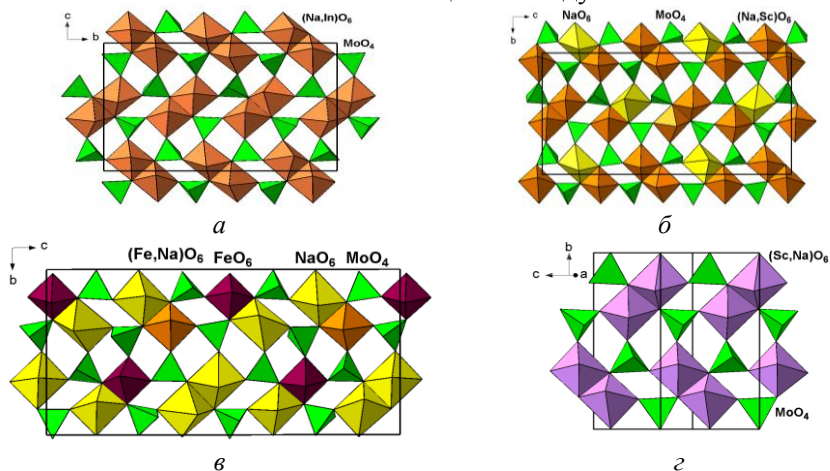
⁴ Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

В результате изучения систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{In, Sc, Fe}$) выявлена новая группа соединений состава $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8R_5(\text{MoO}_4)_{24}$. Данная работа посвящена изучению синтеза, строения и ионопроводящих свойств указанных молибдатов.

Структуры $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8R_5(\text{MoO}_4)_{24}$ решены по монокристалльным данным в рамках пр. гр. $P2_1/c$ (In), $P2_12_1$ (Sc), $P\bar{1}$ (Fe). Полученные результаты согласуются с отрицательным тестом ГВГ на ацентричность. Атомы Mo во всех трех структурах координированы тетраэдрически, трехвалентного элемента – октаэдрически, причем все или часть из них заселяют свои позиции совместно с атомами натрия. Оставшиеся атомы Na имеют довольно искаженную кислородную координацию (КЧ = 5 и 6); у атомов цезия КЧ = 9–10 (In), 11 (Sc), 10–12 (Fe). Некоторые позиции катионов натрия могут быть заселены частично, что предполагает отклонение составов тройных молибдатов от стехиометрических в соответствии с формулами $\text{Na}_{25-3x}\text{Cs}_8R_{5+x}(\text{MoO}_4)_{24}$ ($R = \text{In, Sc, Fe}$). Во всех структурах можно выделить полиэдрические слои, образованные парами сочлененных по ребрам октаэдров $(R, \text{Na})\text{O}_6$ и $(R, \text{Na})\text{O}_6$ (или RO_6), которые соединены вершинами с мостиковыми MoO_4 -тетраэдрами (рис., а–в). Слои связываются мостиковыми MoO_4 -тетраэдрами в трехмерный каркас, в пустотах которого расположены катионы Cs^+ и Na^+ .

Во всех случаях строение слоев восходит к полиэдрическому слою из структуры $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ (рис. 2), относящейся, в свою очередь, к типу аллюодита $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_3$ [1]. Ромбическая или псевдоромбическая метрика ячеек тройных молибдатов возникает, видимо, из-за иного способа сочленения слоев, чем в моноклинных $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ и аллюодите (пр. гр. $C2/c$), что может быть связано с наличием катионов цезия между слоями.



Полиэдрический фрагмент (слой) структуры:

$a - \text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{In}_5(\text{MoO}_4)_{24}$; $\text{б} - \text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$; $\text{в} - \text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$;
 $2 - \text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$.

При исследовании ионопроводящих свойств полученных тройных молибдатов установлено, что они претерпевают обратимые фазовые переходы первого рода, сопровождаемые скачкообразным увеличением проводимости. Выше фазовых переходов электропроводность достигает значений $10^{-2} - 10^{-3}$ См/см, что позволяет рассматривать $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($R = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$) как перспективные объекты для разработки новых материалов с высокой ионной проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-90738_мол_рф_нр, 13-03-01020, 14-03-00298).

Литература

1. Moore P.B. // Amer. Miner. 1971. Vol. 56, № 11–12. P. 1955.

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ TiN КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ И ДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ

© Д. Б.-Д. Цыренов, А. П. Семенов, Н. Н. Смирнягина

Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ

В настоящей работе предложена гибридная технология выращивания композиционных покрытий в вакуумной установке. Эксперименты проводились на модернизированной вакуумной установке ВУ-1М. Изучены основные электрофизические и технологические параметры генератора плазмы, отработаны технологические режимы осаждения покрытий TiN в условиях согласованного действия вакуумного дугового испарителя и планарного магнетрона. Рассмотрены прочностные свойства сформированных слоев нитрида титана на медном сплаве БрКМц 3-1 и быстрорежущей стали Р18.

Микротвердость упрочняющих слоев измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Исходная твердость инструментальной и бронзовой основы во всех случаях сохранялась постоянной, температурный режим не превышал температур отпуска. Стойкостные испытания выполнены на резцах из стали Р18 при точении стали 40Х13 в условиях эффективного использования инструмента с покрытием (режим подачи $S = 0.12$ мм/об, частота вращения 280 об/мин, глубина резания – 1.0 мм). Исследование износостойкости слоев TiN на медном сплаве БрКМц 3-1 осуществляли на машине трения ЛТС, в режиме «диск по колодке» при постоянной нагрузке ($P = 1.5$ кг) и постоянной скорости скольжения ($v = 0.2$ м/сек).

На рис. 1 представлены результаты стойкостных испытаний упрочненной стали Р18. Максимальное значение стойкости (77 минут) в случае с образцами из стали Р18 наблюдается для образца со следующими параметрами напыления: сила тока дугового разряда 90 А, потенциал смещения 200 В, расстояние между катодом и режущей пластиной 280 мм, время напыления 20 минут.

На рис. 2 приведены результаты сравнительной износостойкости слоев TiN на сплаве БрКМц 3-1. Для получения максимальной микротвердости на поверхности сплава БрКМц 3-1 продолжительность процесса напыления должна составлять 15–20 минут при потенциале смещения 180 В и расстоянии между катодом и подложкой 280 мм. Изучается влияние параметров технологического процесса на состав, структуру и характеристики полученных защитных покрытий TiN.

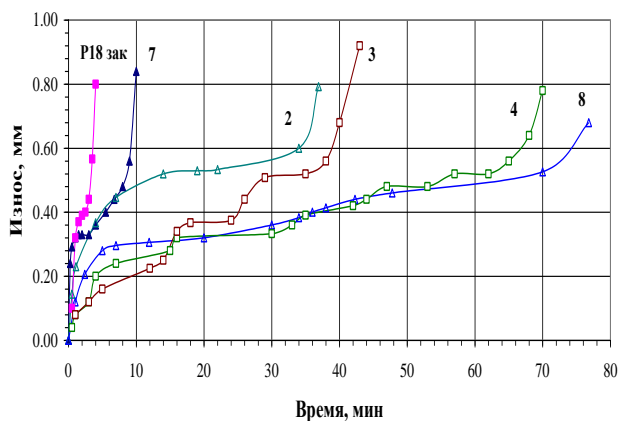


Рис. 1. Стойкость резцов из упрочненной TiN быстрорежущей стали P18.

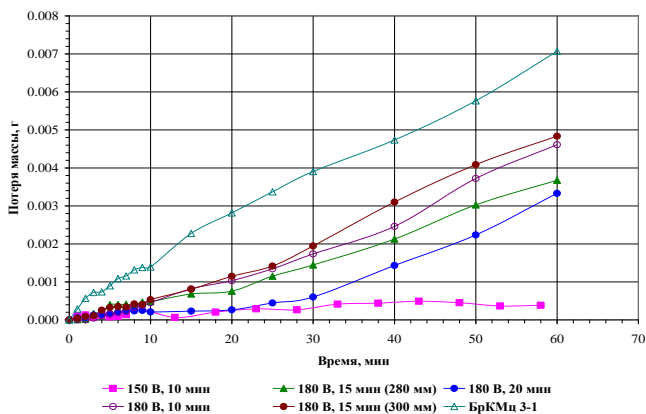


Рис. 2. Износостойкость слоев TiN (сплав БРКМц 3-1) при потенциале смещения 180 В.

ОСОБЕННОСТИ ГРАФИТИЗАЦИИ И БОРИРОВАНИЯ НИЗКОЛЕГИРОВАННОГО ЧУГУНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИНТЕНСИВНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ВАКУУМЕ

© В. Д. Очиров, Н. Н. Смирнягина, Д. Э. Дашеев

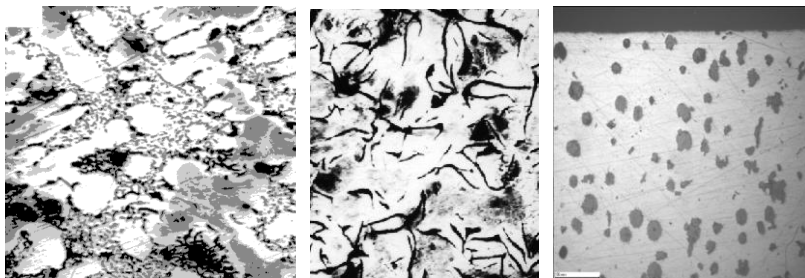
Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

В настоящей работе изучено влияние электронного нагрева на свойства чугунов (серого СЧ-20 и низколегированного) и исследованы условия образования, структура и свойства боридных слоев.

В работе использована вакуумная установка, в которой применялась аксиальная электронная пушка ЭПА-60-04.2 с блоком управления. Предельное рабочее давление в вакуумной камере не превышало 2×10^{-3} Па.

Графитизация чугунов. Главный процесс, формирующий структуру чугуна, – процесс графитизации (выделение углерода в структурно-свободном виде), так как от него зависит не только количество, форма и распределение графита в структуре, но и вид металлической основы (матрицы) чугуна.

СЧ-20. Исходные образцы представляли собой перлитно-графитовый чугун, микроструктура которого обнаруживает характерные дендриты феррита и участки графитовой эвтектики, каждый из которых является одним проросшим, сильно разветвленным выделением, возникшим из одного центра и уменьшающим живое сечение металлической основы (рис., а).



Микроструктуры образцов из чугуна СЧ-20 (а, б)
и легированного (в) ($\times 250$):

а – исходная; б, в – после обработки электронным пучком.

Электронный нагрев в течение 2–5 минут при мощности электронного пучка 250–350 Вт приводил к значительным изменениям в микроструктуре чугуна, вызывая графитизацию, в результате которой образовывались мелкие и завихренные (пластинчатые) графитовые выделения (рис., б). Электронный нагрев чугуна СЧ-20 повышал микротвердость металла, вызывал изменение структуры основного металла. Влияние графита определяется его количеством, размерами выделений, их формой и расположением.

Низколегированный чугун. Химический состав в мас. %: С – 3.5, Мп – 0.6, Si – 2, P < 0.2, S – 0.04, Cr < 0.2, Ni < 0.5, Mo – 0.53, V – 0.12, Ti – 0.15. Графит в исходных образцах находился в двух формах – глобулярной (шаровидной) и вермикулярной (червеобразной). Электронный нагрев в течение 2–5 минут приводил лишь к уменьшению размеров графитовых выделений от 23 до 14 мкм (рис., в). Червеобразная форма вермикулярного графита определяется условиями кристаллизации. Округленная форма вермикулярного графита меньше разупрочняет металлическую матрицу по сравнению с пластинчатым графитом.

Борирование чугунов. Насыщение поверхности чугунов бором проводили с целью повышения их поверхностной твердости, износостойкости, коррозионной стойкости, жаропрочности и т.д. В докладе обсуждены особенности борирования чугунов путем обработки электронным пучком образцов с обмазками на основе аморфного бора.

Измерения микротвердости обнаружили заметную диффузию атомов бора через слой продукта. Наблюдается уменьшение микротвердости с $HV = 730 \pm 5 \text{ кг/мм}^2$ до $HV = 520 \pm 5 \text{ кг/мм}^2$ на глубине боридного слоя до 200 мкм. Микротвердость металлической матрицы на глубине 1200 мкм составляет $HV = 250 \pm 3 \text{ кг/мм}^2$. Слои удерживались прочно, не откалывались при заметной деформации образцов, не выкрашивались при изготовлении шлифов.

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs, ВЫРАЩЕННЫХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПОЗИЦИЙ ОКСИДОВ СВИНЦА И ВИСМУТА

© А. В. Семенова, В. Ф. Кострюков

Воронежский государственный университет

Химические сенсоры, основанные на полупроводниковых оксидах металлов, могут быть использованы для детектирования горючих или токсичных газов в воздухе. Их преимущество – высокая чувствительность, простая конструкция, малые массы и стоимость. Тонкие оксидные пленки на полупроводниковой подложке арсенида галлия с интегрированным маломощным нагревательным элементом также удовлетворяют требованиям массового производства. Диапазон их применения определен их чувствительностью и стабильностью пленочного газочувствительного элемента.

В связи с этим интенсивно развиваются исследования, направленные на создание новых материалов, обладающих высокой селективной чувствительностью к определенному типу молекул. Хемостимулированное термическое оксидирование полупроводников [1] – приемлемый способ синтеза на их поверхности оксидных пленок с контролируемым содержанием легирующего компонента [2].

Цель данной работы – выращивание на поверхности GaAs тонких оксидных пленок под воздействием композиций PbO + Bi₂O₃ и установление наличия у них газочувствительных свойств.

В качестве объектов исследования выступали тонкие пленки, полученные под воздействием композиций PbO + Bi₂O₃, на подложках арсенида галлия марки АГЦЧ-1 ориентации (111). Концентрация носителей составляла $1.5 \cdot 10^{18} - 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; удельное сопротивление – 0.010–0.018 Ом·см. В работе использованы оксиды свинца (II) квалификации ХЧ (ГОСТ 9199-68) и висмута (III) квалификации ЧДА (ГОСТ 10216-62). Оксидирование GaAs проводили в горизонтальном кварцевом реакторе диаметром 30 мм печи МТП-2М-50-500 в режиме 530°C, 60 минут при постоянном потоке кислорода 30 л/час. Постоянство температуры в реакторе

обеспечивалось измерителем и регулятором ТРМ-10 ($\pm 1^\circ\text{C}$). Расстояние от их поверхности до рабочей поверхности образца составляло 10 мм и поддерживалось постоянным. Толщину образовавшихся оксидных пленок определяли на лазерном эллипсомере ЛЭФ-754 ($\lambda = 632.8$ нм) с абсолютной погрешностью ± 2 нм. Измерение удельного сопротивления образцов оксидных пленок осуществлялось четырехзондовым методом на установке ЦИУС-4.

Была установлена температурная зависимость электросопротивления пленок, синтезированных оксидированием GaAs под воздействием композиций PbO + V_2O_3 , которая проявляет полупроводниковый характер до температур 350–400°C, обусловленный ионизацией мелких примесных донорных уровней (экспоненциальное уменьшение сопротивления). Установлены температурные зависимости подвижности и концентрации свободных носителей заряда, имеющие полупроводниковый характер. Исследованы газочувствительные свойства пленок, выращенных на GaAs под воздействием композиций PbO + V_2O_3 . Полученные пленки обладают хорошей чувствительностью к парам аммиака в воздухе в диапазоне концентраций 100–3000 ppm (0.01–2 об. %). Газочувствительные пленки характеризуются хорошей динамикой: время установления равновесия в системе пленка – исследуемый газ составляет 5–10 минут в указанном интервале концентраций.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы (проект № 673) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

Литература

1. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р. // Успехи химии. 1991. Т. 60, №. 9, С.1898.
2. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. Нелинейные эффекты в процессах активированного окисления GaAs. Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета, 2008. 160 с.

НАСИКОНОПОДОБНЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ ТРОЙНЫЕ ВОЛЬФРАМАТЫ

© Е. И. Сеногурсова¹, И. Ю. Котова^{1,2}

¹ Бурятский государственный университет

² Байкальский институт природопользования СО РАН

г. Улан-Удэ

Целенаправленный поиск и получение новых соединений с функционально значимыми свойствами, а также расширение областей их использования является важной задачей материаловедения.

Ранее [1] при исследовании фазообразования в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al}, \text{Sc}$) было установлено образование насиконоподобных тройных молибдатов $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ с различной областью гомогенности, обладающих выше 400°C высокой электропроводностью ($10^{-3}\text{--}10^{-2}\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) и низкой энергией активации, что позволило отнести их к числу твердых электролитов с ионной проводимостью, сравнимой по величине с проводимостью Na- и Li-насиконоподобных проводников.

Полученные результаты инициировали попытку синтеза серебросодержащих тройных вольфраматов подобного типа в системах $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--AWO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$, ($A = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}, R = \text{Sc}; A = \text{Mg}, R = \text{In}$). Образцы $\text{Ag}_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$, приготовленные с шагом $\Delta x = 0.1$ в интервале $0 \leq x \leq 0.7$, ступенчато отжигали на воздухе через 50°C , начиная с температуры 500°C .

Установлено, что в системе $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--MgWO}_4\text{--Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ образуется фаза переменного состава $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Sc}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), представляющая собой твердый раствор вычитания на основе $\text{AgMgSc}(\text{WO}_4)_3$. Согласно РФА, заметное взаимодействие компонентов в данной системе наблюдается при 700°C . Однофазные тройные вольфраматы $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Sc}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.5$, получены прокаливанием реакционных смесей при $850\text{--}900^\circ\text{C}$ в течение $150\text{--}200$ ч.

В системе с участием вольфраматов серебра, магния и индия фаза переменного состава $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$)

формируется в интервале температур 850–980°C. Однофазные тройные вольфраматы Ag-Mg-In указанных составов получены отжигом стехиометрических смесей средних солей при 1000°C в течение 180–200 ч. Выделить в индивидуальном виде $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$ при $x = 0-0.1$ не удалось: наряду с тройным вольфраматом в отожженных образцах присутствовал MgWO_4 .

По расположению рефлексов на рентгенограммах и соотношению интенсивностей $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$, $\text{R} = \text{Sc}, \text{In}$ изоструктурны тройному молибдату натрия-цинка-скандия, имеющего ромбоэдрическую решетку (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$) и принадлежащего к структурному типу NASICON. [2]. В таблице представлены кристаллографические характеристики ряда составов фазы $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Sc}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$.

Кристаллографические характеристики $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Sc}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$

Фаза	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{AgMgSc}(\text{WO}_4)_3$	9.5250(13)	23.458(3)	1843.1(4)
$\text{Ag}_{0.8}\text{Mg}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}(\text{WO}_4)_3$	9.5321(14)	23.5271(24)	1851.3(5)
$\text{Ag}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Sc}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$	9.5466(10)	23.678(3)	1868.8(4)

По данным рентгенофазового анализа в системах $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{-AWO}_4\text{-Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ ($A = \text{Co}, \text{Mn}$) насиконоподобные тройные вольфраматы в интервале температур 500–850°C не образуются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-01020).

Литература

1. Котова И.Ю., Белов Д.А., Стефанович С.Ю. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56, № 8. С. 1259.
2. Лазорьяк Б. И., Ефремов В. А. // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32, № 3. С. 652.

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОДУКТЫ СИНТЕЗА ЦИРКОНИЙ-ЗАМЕЩЕННОГО АПАТИТА

© **С. Г. Столярова**¹, **М. В. Чайкина**²

¹ Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет

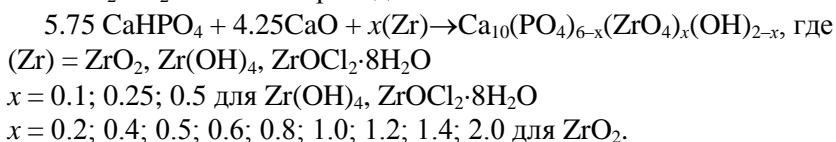
² Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск

Гидроксилapatит (ГА) является основным компонентом зубной эмали, дентина и входит в состав костной ткани, поэтому актуально получение биоматериалов на его основе. Работ по синтезу ГА с замещением на цирконат в настоящее время в литературе не найдено, но встречаются публикации, посвященные композитам ГА с оксидом циркония (IV) [1].

ГА имеет гексагональную структуру с пространственной группой симметрии $P6_3/m$. Структура ГА представляет собой пластичную решетку и допускает различные анионные и катионные замещения с изменением параметров a и c элементарной ячейки.

В данной работе проведен механохимический синтез ГА с частичным замещением фосфатной группы на цирконат.

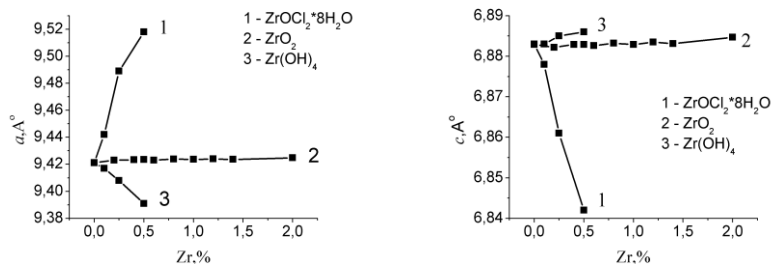
В качестве источников циркония использовались ZrO_2 , $Zr(OH)_4$ и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Синтез проводился по схеме:



Образцы, активированные в планетарной мельнице в течение 30 минут, по данным рентгенофазового анализа уже имели вид хорошо кристаллизованного ГА. Далее полученные образцы отжигались при $1000^\circ C$ в течение 5 часов и анализировались методами инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифракции. Параметры элементарной ячейки ГА и фазовый состав отожженных образцов определялись по методу Ритвельда.

Параметр a элементарной ячейки ГА, полученного при использовании $Zr(OH)_4$ в качестве исходного компонента, уменьшается с увеличением концентрации вводимого циркония,

а параметр c немного возрастает (рис.). В случае $ZrOCl_2$ параметр a заметно увеличивается, c – уменьшается. При применении ZrO_2 как источника циркония метрики ГА практически не меняются. Во всех отожженных образцах выявлено наличие примесной фазы цирконата кальция.



Параметры ячейки ГА в зависимости от количества исходного мольного содержания соединения циркония.

ИК-спектр ГА, синтезированного из гидроксида циркония, после отжига имеет несколько особенностей: исчезновение полосы $\nu_{вал}(O-H) = 3570 \text{ см}^{-1}$, характерной для ГА без замещений, и появление новой полосы $\nu_{вал}(O-H) = 3537 \text{ см}^{-1}$ (при конц. Zr 0.5), что может говорить о возникновении водородной связи $ZrO_4^{4-} \cdots O-H$, т.е. о частичном замещении позиций PO_4^{3-} -группы на цирконат. Такая связь предполагается и при замещении фосфатной группы на силикат. В случае же $ZrOCl_2$ происходит исчезновение полос поглощения $\nu_{деф}(O-H) = 632 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{вал}(O-H) = 3570 \text{ см}^{-1}$ при увеличении концентрации вводимого циркония, что свидетельствует о частичном вхождении ионов хлора в позиции OH-групп. ИК-спектры ГА, полученного с использованием ZrO_2 , не отличаются от спектров ГА без замещений.

Таким образом, установлено вхождение цирконата в структуру ГА при использовании в качестве исходного реагента гидроксида циркония, при использовании оксохлорида циркония происходит вхождение ионов хлора в позиции OH-группы. В случае ZrO_2 вхождение циркония в структуру не обнаружено.

Литература

1. Silva V.V., Domingues R.Z. // J. Mater. Sci. – Mater. Med. 1997. № 8. P. 907.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© С. В. Стрибижева¹, И. Я. Митгова¹, Д. О. Солодухин¹,
В. О. Митгова²

¹ Воронежский государственный университет

² Воронежская государственная медицинская академия
им. Н.Н. Бурденко

В последнее время пристальное внимание привлекают материалы, обладающие свойствами мультиферроиков. Они сочетают в себе различные типы «ферро» упорядочения: ферромагнитное, сегнетоэлектрическое, сегнетоэластичность. Один из типов мультиферроиков – гетерогенные магнетоэлектрики, сочетающие в себе два материала, обладающие ферромагнитными и сегнетоэлектрическими свойствами, соответственно. Перспективным методом создания подобных магнетоэлектриков представляется золь-гель синтез, который позволяет получать наночастицы со структурой «ядро-оболочка» и отличается высокой технологичностью и нетребовательностью к оборудованию.

Наночастицы системы $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ со структурой «ядро-оболочка» представляют собой потенциальный материал со свойствами мультиферроика. В качестве метода синтеза выбран золь-гель метод, который дает возможность обеспечить высокую гомогенность формируемых образцов, более низкую по сравнению с другими методами температуру синтеза, малый размер частиц и узкое распределение по размерам. Использовался метод совместного осаждения: реагенты, содержащие ионы Ca, Zr, Y, Fe, растворялись в 400 мл воды, раствор кипятился до образования золя, который затем осаждался карбонатом натрия до состояния геля. Осадок высушивался и отжигался в течение часа при 750°C.

Фазовый состав синтезированных образцов исследовался методом рентгенофазового анализа (РФА, Thermo ARL X'tra). Размер и структура частиц определялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Carl Zeiss LIBRA 120).

Согласно данным РФА (рис. 1), образцы представляют собой смесь YFeO_3 и CaZrO_3 , также присутствуют примеси оксидов

циркония и иттрия. Присутствие примесей может быть вызвано недостаточностью температурного режима отжига, с другой стороны, увеличение температуры и длительности отжига приводит к увеличению размеров частиц.

По результатам просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения средний размер частиц 20–25 нм, частицы обладают сферической формой (рис. 2).

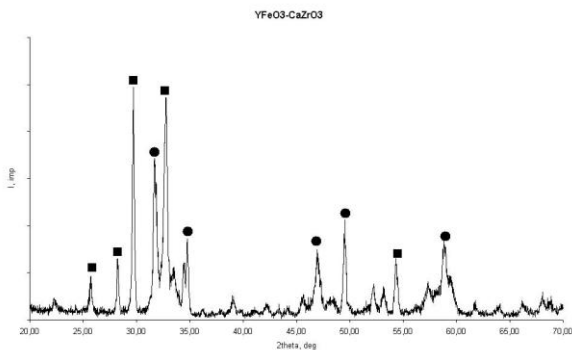


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма порошка $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$, полученного золь–гель методом, после отжига при температуре 750°C в течение 60 мин (■ – $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$; ● – примеси).

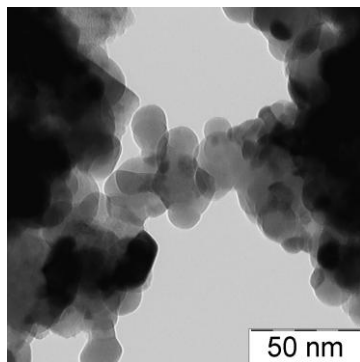


Рис. 2. Результаты просвечивающей электронной микроскопии порошка $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы (проект № 673).

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ $Rb_2O-R_2O_3-B_2O_3$ ($R = Nd, Eu, Yb, Vi$)

© А. К. Субанак¹, В. Г. Гроссман¹, Б. Б. Базаров^{1,2},
Ю. Л. Тушинова^{1,2}, Ж. Г. Базарова^{1,2}

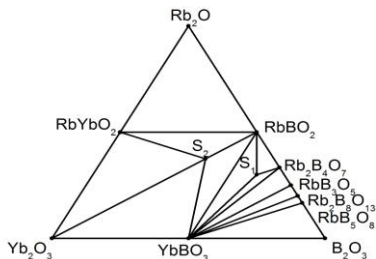
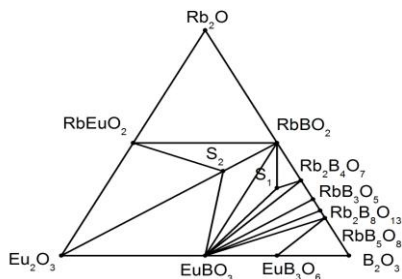
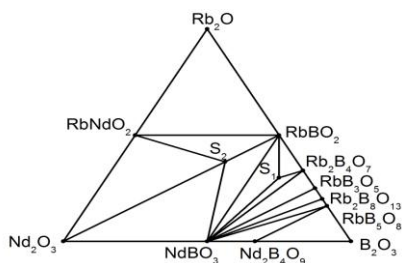
¹ Байкальский институт природопользования СО РАН

² Бурятский государственный университет

г. Улан-Удэ

Интерес исследователей привлекают бораты трехвалентных элементов как перспективные материалы для использования в нелинейной оптике, в качестве люминофоров в плазменных дисплейных панелях и детекторов тепловых нейтронов [1–5].

С целью поиска и синтеза новых боратов нами впервые изучены оксидные системы $Rb_2O-R_2O_3-B_2O_3$ в субсолидусной области. В качестве модельных выбраны системы с участием оксидов Nd, Eu, Yb и Vi, что позволило проследить за изменением характера фазовых равновесий по ряду трехвалентных элементов. Изучение фазообразования в указанных системах проведено методом «пересекающихся разрезов» (с использованием литературных данных по элементам ограничения).



Триангуляция систем
 $Rb_2O-R_2O_3-B_2O_3$ ($R = Nd, Eu, Yb$)
 $S_1 \sim Rb_3RB_6O_{12}$, $S_2 \sim Rb_3R_3B_2O_9$.

Достижение равновесия контролировали рентгенографически (порошковый автоматический дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS, CuK_α , VANTEC).

В системах с РЗЭ выявлены новые бораты ориентировочных составов $\text{Rb}_3\text{RB}_6\text{O}_{12}$ и $\text{Rb}_3\text{R}_3\text{B}_2\text{O}_9$ (рис.), которые кристаллизуются в четырех структурных типах.

В системе $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ образование новых фаз не обнаружено.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 28.

Литература

1. Gao J.H., Li R.K. // Mat. Res. Bull. 2008. Vol. 43. P. 882.
2. Becker P. // Cryst. Res. Technol. 2003. Vol. 38, № 1. P. 74.
3. Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L. // Solid State Commun. 1999. Vol. 109. P. 249.
4. Kaminskii A., Becker P., Bohaty L. et al. // Optic Commun., 2002. Vol. 206. P. 179.
5. Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88, № 1. P. 240.

ПОИСК НОВЫХ СЛОЖНЫХ БОРАТОВ СВИНЦА И КАДМИЯ

© **Т. Б. Сунграпова**¹, **Т. Г. Хумаева**², **Т. Н. Хамаганова**^{1,2}

¹*Бурятский государственный университет*

²*Байкальский институт природопользования СО РАН
г. Улан-Удэ*

В последние несколько лет повысился интерес к свинецсодержащим боратам из-за возможного применения их в дизайне и изготовлении электронных, акустических и оптических устройств [1]. Кроме того, некоторые свинцовые бораты и боратгалогениды рассматриваются как более перспективные нелинейно-оптические материалы, чем их аналоги.

Таким образом, поиск новых сложных боратов свинца является актуальным. В литературе не обнаружена информация об изучении тройной оксидной системы $PbO-CdO-B_2O_3$.

С учетом литературных данных проведен твердофазный синтез соединений, существующих на элементах ограничения системы $PbO-CdO-B_2O_3$. На стороне $PbO-B_2O_3$ получены бораты $Pb_4B_2O_7$ и $Pb_5B_8O_{17}$. В системе $CdO-B_2O_3$ подтверждено образование трех известных соединений $Cd_3B_2O_6$, $Cd_2B_2O_5$, $Cd_4B_4O_7$. В системе $PbO-CdO$ зафиксирована фаза Cd_2PbO_4 . Процессы фазообразования в тройной оксидной системе $PbO-CdO-B_2O_3$ изучали рентгенографически в интервале температур 300–500°C. На основании результатов РФА 40 образцов, выбранных внутри концентрационного треугольника, построено изотермическое сечение этой системы при 500°C. Обнаружено образование двух новых двойных боратов составов $Pb_3Cd_3(BO_3)_4$ и $Pb_8Cd(BO_3)_6$. Показано, что $Pb_3Cd_3(BO_3)_4$ кристаллизуется в гексагональной сингонии с полярной пр. гр. $R\bar{6}_3/mc$, $Pb_8Cd(BO_3)_6$ – в тригональной сингонии с пр. гр. $R\bar{3}$.

Литература

1. Yu Z.T., Shi Z., Jiang Y.S. et al. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 1314.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ ДИБОРИДА ТИТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ СТ20 И У8А ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МОЩНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ В ВАКУУМЕ

© **З. М. Халтаров, А. С. Милонов, Д. Э. Дашеев, Н. Н. Смирнягина**
Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ

Применение электронного нагрева с высокой ($> 10^9$ Вт/м²) удельной мощностью в вакууме благодаря быстрому безынерционному достижению предельно высоких температур и легкости регулирования нагрева в широком диапазоне температур открывает широкие возможности для формирования защитных слоев на основе боридов тугоплавких металлов, что дает

колоссальные перспективы по созданию композитных материалов с заданными заранее функциями.

Электронно-лучевая обработка в импульсном режиме ведется при давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па, т.е. реакции взаимодействия TiO_2 с борлирующими компонентами (B_4C / В / B_2O_3) и углеродом должны протекать аналогично, что и в условиях стационарного режима интенсивной электронно-лучевой обработки, поскольку общее давление определяет последовательность химических превращений.



Ранее было установлено существенное влияние оксида бора на фазообразование в системах TiO_2 –В / B_4C / B_2O_3 –С в диапазоне давлений 10^{-1} – 10^{-4} Па. Было предложено использовать введение избыточного количества B_2O_3 против стехиометрического по реакции для предотвращения его неконтролируемого испарения и термической диссоциации, которые должны приводить к загрязнению конечного продукта (диборида титана) различными примесями. Предложена и экспериментально подтверждена целесообразность проведения синтеза и формирования слоев TiB_2 под защитным слоем оксида бора.

В настоящей работе обсуждены некоторые особенности кристаллического строения слоев TiB_2 , сформированных на углеродистых сталях 20 и У8А при электронно-лучевой обработке в условиях непрерывного и импульсного воздействия в вакууме. Электронный пучок, независимо от способа его формирования, использован в качестве источника нагрева и инициатора СВС процесса образования тугоплавкого TiB_2 .

Исследования проводили на образцах диаметром $\varnothing 15$ мм и высотой 7 мм, выполненных из углеродистых сталей Ст20. Использовали реакционные обмазки, содержащие TiO_2 , В и С.

Нагрев образцов осуществляли электронным пучком в трех импульсных режимах с параметрами: ускоряющее напряжение – $U = 12$ – 45 кВ; ток пучка – $J_r = 30$ – 145 А. Обработку проводили с длительностью одного импульса $t = 50$ – 75 мкс; количество импульсов (N) – от 3 до 2600; частота следования импульсов тока пучка $f = 0.3$ Гц; плотность энергии до $W = 1$ – 18 Дж/см². Непрерывную электронно-лучевую обработку образцов осуществляли в течение 2–5 минут при мощности электронного пучка 150–300 Вт.

Толщина покрытий достигала 200–370 мкм.

В формировании покрытия и его кристаллизации большую роль играет отвод тепла. Электронно-лучевая обработка характеризуется высокими скоростями теплоотвода в основной объем материала $\approx 10^4\text{--}10^9$ К/с, обеспечивая формирование в материале предельных градиентов температур (до $10^7\text{--}10^8$ К/м). Композитный материал на основе борида титана TiB_2 имеет сложное строение эвтектического типа с дендритными включениями, причем в условиях направленной кристаллизации главная ось линейчатых дендритов ориентирована в направлении отвода тепла. Слои повторяют рельеф исходной металлической основы. Дендриты наиболее строго организованы вблизи поверхности. Полученная поверхность имеет небольшую шероховатость. Четкая граница раздела металл – слой отсутствует. Более твердые частицы размером до 10 мкм находятся в глубине покрытия на расстоянии до 150 мкм, вплоть до границы.

Измерения микротвердости показали неравномерное распределение ее по толщине слоя. Микротвердость имеет максимальные значения 1200–1300 НВ вблизи поверхности, светлая и темная области имеют максимум от 500 до 570 НВ, и, наконец, основа сталь СТ20 и У8А – 100–150 НВ. Отдельные твердые частички обладают микротвердостью до 23000 НВ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-08-31412-мол_а и 12-08-98036-р_сибирь_а).

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕМБРАН ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА И ГРАФЕНА

© **Б. Ч. Холхоев**¹, **П. В. Кучанский**², **В. Ф. Бурдуковский**^{1,2}

¹ *Байкальский институт природопользования СО РАН*

² *Бурятский государственный университет*

г. Улан-Удэ

В последние годы исследования в области синтеза и свойств графена стали одним из самых быстро развивающихся направлений химии и физики. Повышенный интерес к этому материалу связан

с рядом его уникальных электронных, оптических свойств. Кроме того, для графена характерна большая механическая прочность, гибкость, прекрасная теплопроводность. В данной работе описано получение композиционных мембран графен-ПБИ.

Первоначально получены устойчивые дисперсии графена в N-метилпирролидоне (N-МП) при обработке в ультразвуковой ванне в течение 168 часов с последующим центрифугированием и фильтрованием. В результате удавалось получать устойчивую в течение 72 часов дисперсию с концентрацией графена (количество слоев 2–5) 5 мг/мл.

В качестве перспективной полимерной матрицы выбран полибензимидазол (ПБИ) из-за исключительно высокой способности сохранять механическую прочность при высоких температурах эксплуатации. Синтез ПБИ ($\eta_{\text{прив}} = 1.45$ дл/г (N-МП, 20°C)) осуществляли поликонденсацией 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира и 4,4'-дикарбокси-дифенилового эфира в реагенте Итона.

Для получения мембраны графен-ПБИ смешивали синтезированный ПБИ с дисперсией графена. Раствор после гомогенизации выливали на горизонтальную стеклянную подложку. После полного удаления растворителя были изготовлены пленки с различным содержанием графена (до 10 мас. %). Дальнейшие механические и термические испытания показали, что наполнение мембран графеном приводит к увеличению стойкости к термоокислительной деструкции ($T_{10\%}$) на 3–4 % и разрушающего напряжения при разрыве (35–40 %).

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ

© **Т. Г. Хумаева**¹, **Т. Б. Сунграпова**², **Т. Н. Хамаганова**^{1,2}

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН

² Бурятский государственный университет

г. Улан-Удэ

К настоящему времени большая часть исследований сложноокисдных соединений бора посвящена боратам щелочных

и щелочноземельных металлов, в то время как бораты с другими группами элементов, в частности, с элементами переходных металлов остаются мало изученными.

Система $ZnO-PbO-B_2O_3$ исследовалась Петцольдом (1966) [1], определявшим фазы, кристаллизующиеся из расплавленных стекол при $600^\circ C$. Им получены три соединения, однако структуры их не определены. Цель настоящей работы – изучение возможности образования новых боратов в указанной тройной оксидной системе. Выбор боратной системы, включающей оксиды свинца и цинка, обусловлен наличием у атома Pb неподеленной электронной пары, а у атома Zn – d^{10} -заполненной оболочки, что может привести к формированию соединений с перспективными свойствами.

В двойных граничных системах нами подтверждено существование пяти фаз. Для определения характера фазовых соотношений в субсолидусной области тройной системы методом РФА установлен фазовый состав более 20 образцов внутри концентрационного треугольника $PbO-ZnO-B_2O_3$. Найдены три двойных бората. РФА образца состава $PbZn_2(BO_3)_2$, полученного при $550^\circ C$, показал в качестве основной фазы наличие искомого соединения, кристаллизующегося в ромбической сингонии. 30–40-часовым отжигом при $450^\circ C$ синтезирован ромбический $Pb_4Zn_2B_{10}O_{21}$, рентгенограмма которого согласуется с данными [2]. Условия синтеза третьей фазы $Pb_2Zn(BO_3)_2$ уточняются.

Литература

1. *Горопов Н.А. и др.* Диаграммы состояния силикатных систем Т. 1. Л.: Наука, 1969. 821 с.
2. ICDD PDF-2 Data Base, Card # 19-0710.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО Eu_2O_3 , ДЛЯ СОЗДАНИЯ КРАСНОГО ЛЮМИНОФОРА

© С. Ю. Цыретарова¹, Н. М. Кожевникова²

¹ *Национальный исследовательский Томский
государственный университет*

² *Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ*

В последнее время большое внимание уделяется люминесцентным стеклокристаллическим материалам, которые сочетают функциональные свойства кристаллитов, заключенных в стеклообразной матрице, с технологическими преимуществами синтеза стекол. Методом объемной кристаллизации стекла можно синтезировать образцы с размером кристаллитов 10–20 нм, что соответствует минимальному рассеянию света. Такие образцы отличаются однородностью размеров и распределения кристаллических зерен по объему стекла, отсутствием пор и дефектов.

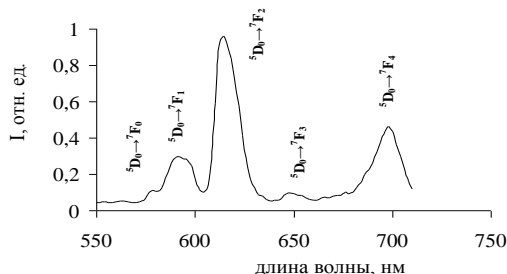
Особый интерес с точки зрения создания люминесцентной стеклокерамики представляют стекла, активированные редкоземельными элементами (РЗЭ). Наиболее подходящими матрицами для РЗЭ являются стекла, содержащие оксиды тяжелых металлов, в частности Bi_2O_3 . Стекла на основе оксида висмута обладают высокими значениями показателя преломления, нелинейными свойствами, широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах, что делает их весьма перспективными для различных приложений нелинейной оптики [1].

В качестве исходных компонентов для синтеза стекол состава (мас. %) 17 SiO_2 , 22 B_2O_3 , 6 BaO , 4 Al_2O_3 , 2 La_2O_3 , 2 ZnO , 2 MgO , 45 Bi_2O_3 использовали соответствующие оксиды. Европий в шихту вводили в виде Eu_2O_3 в концентрации 2–6 мол. %.

Синтез стекол проводили в закрытых керамических тиглях при 950°C. Для обеспечения гомогенности расплава выдерживали при указанной температуре в течение 3 часов, после чего отливали в медную форму. Полученные образцы стекол дополнительно отжигали при 300°C (40 ч) для снятия напряжений.

Фазовый состав полученных стеклокристаллических образцов определяли методом РФА на дифрактометре D8 Advance. Спектральные исследования образцов проводили на спектрофлуориметре СМ 2203 при УФ-возбуждении.

В спектре люминесценции стекол, легированных Eu^{3+} , наблюдается пять полос, связанных с переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ иона Eu^{3+} (рис.). Наиболее интенсивная полоса обусловлена переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (614 нм).



Спектр люминесценции ионов Eu^{3+} в стекле, легированном 5 мол. % Eu_2O_3 ($\lambda_{\text{возб}} = 394$ нм).

Известно, что вид спектров люминесценции в области переходов с 5D_0 на уровни основного мультиплета 7F_j сильно зависит от локального окружения иона Eu^{3+} . Отношение интегральных интенсивностей магнитного дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и электрического дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ в рассматриваемых образцах легированного стекла $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ равно 3.14. В спектре люминесценции иона Eu^{3+} присутствует полоса, отвечающая запрещенному правилами отбора переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, наблюдается также штарковское расщепление полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, что указывает на низкосимметричное окружение иона Eu^{3+} .

Полученное в работе стекло с добавками оксида европия 2–6 мол. % является перспективным материалом для создания эффективных красных люминофоров.

Литература

1. Егорышева А.В., Володин В.Д., Чистяков А.А. и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46, № 12. С. 1518.
2. Pisarski W.A., Pisarska J., Maczkab M. et al. // Compt. Rend. Chim. 2002. Vol. 5. P. 845.

СТЕКЛОКЕРАМИКА С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЛАЗЕРОВ

© С. Ю. Цыретарова¹, Н. М. Кожевникова²

¹ *Национальный исследовательский Томский
государственный университет*

² *Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ*

Современное состояние и перспективы развития светотехники, оптоэлектроники и лазерных технологий в значительной степени определяются развитием физико-химической базы направленного поиска и создания новых материалов с необходимыми люминесцентно-спектральными свойствами. Значительное место в ряду исследований этого направления занимают системы на основе соединений редкоземельных элементов, обладающих ярко выраженным свечением при комнатной температуре, длительным временем жизни возбужденных состояний, фиксированным положением и узостью полос электронных переходов.

Генерация твердотельных лазеров, активная среда которых представлена ионами РЗЭ, осуществляется на оптических переходах между штарковскими компонентами электронных состояний этих ионов. В свою очередь, энергетическое положение штарковского уровня определяется кристаллическим полем в позиции иона активатора. При разупорядочении кристаллической структуры матрицы в позициях отдельных ионов-активаторов кристаллическое поле становится неодинаковым. Это приводит к образованию в кристалле энергетической зоны штарковских уровней, а, значит, и к уширению полосы усиления. Такие среды с разупорядоченной кристаллической структурой являются перспективными для генерации сверхкоротких лазерных импульсов.

Кристаллическую фазу состава $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{ScLu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ со структурой насикона (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$), синтезированную спеканием средних молибдатов, легировали 5 мол. % Eu_2O_3 .

Для получения стеклокерамики легированную фазу насикона смешивали со стеклом состава 17 SiO_2 , 22 B_2O_3 , 6 BaO , 4 Al_2O_3 ,

2 La₂O₃, 2 ZnO, 2 MgO, 45 Bi₂O₃, после чего отжигали в три стадии при температурах 500–600, 700–800, 850–950°С.

Микроскопический анализ проведен на сканирующем электронном микроскопе EVO-40. Люминесцентные свойства изучены с помощью спектрофлуориметра CM 2203.

Микроструктура стеклокерамики, содержащей 5 мол. % Eu₂O₃, представлена на рис. 1. Как видно, в стеклокерамике реализуется дендритный рост. По объему фиксируются темные области, характеризующиеся большим содержанием оксида бора и висмута. Их появление свидетельствует о произошедшей в процессе отжига микроликвации образца стеклокерамики.

В спектре люминесценции стеклокерамики, легированной ионами Eu³⁺, наблюдается четыре полосы, связанные с переходами ⁵D₀ → ⁷F_J иона Eu³⁺ (рис. 2). Наиболее интенсивная полоса обусловлена ⁵D₀ → ⁷F₂ переходом (614 нм). Отношение интегральных интенсивностей переходов ⁵D₀ → ⁷F₂ и ⁵D₀ → ⁷F₁ равно 14.28. Большая величина этого отношения для стеклокерамики, отсутствие полосы, отвечающей запрещенному правилами отбора переходу ⁵D₀ → ⁷F₀, отсутствие штарковского расщепления ⁵D₀ → ⁷F₁ и ⁵D₀ → ⁷F₂, указывают на высокосимметричное окружение иона Eu³⁺ в стеклокерамике.

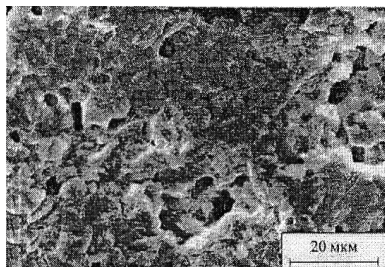


Рис. 1. Микроструктура стеклокерамики, легированной 5 мол. % Eu₂O₃.

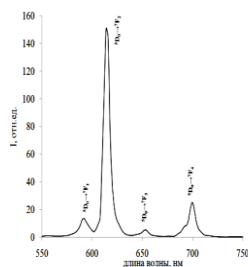


Рис. 2. Спектр люминесценции ионов Eu³⁺ в стеклокерамике, легированной 5 мол. % Eu₂O₃ ($\lambda_{\text{возб}} = 394 \text{ нм}$).

Литература

1. Осипов В.В., Соломонов В.А., Шитов В.А. и др. // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25, № 3. С. 207.

ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ

© А. С. Чижов, М. Н. Румянцева, А. М. Гаськов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Широкозонные оксиды, сенсibilизированные полупроводниковыми квантовыми точками (КТ) – относительно новый тип материалов, который имеет большое практическое значение, в первую очередь, для солнечной энергетики. В более широком смысле их можно рассматривать как новое поколение фотокатализаторов, создаваемых с целью наиболее эффективного преобразования энергии света видимого диапазона в энергию химических реакций.

Газовые сенсоры резистивного типа являются ярким примером систем, работа которых основана на химическом взаимодействии газовой фазы с поверхностью твердого тела. Обычно для активации реакций на поверхности используется нагрев чувствительного слоя до температуры 300–500°C. Необходимость нагрева влечет за собой высокое энергопотребление, вследствие чего использование сенсоров такого типа невозможно в миниатюрных и автономных установках. В связи с этим актуальной задачей является поиск материалов, способных обеспечить работу сенсора при температуре, близкой к комнатной. Сенсibilизированные полупроводниковые оксиды по ряду причин являются перспективными кандидатами на эту роль. В настоящей работе представлены исследования газовой чувствительности нанокристаллического ZnO, сенсibilизированного КТ CdSe, при комнатной температуре и в условиях облучения маломощным светодиодом ($\lambda = 532$ нм).

Нанокристаллический ZnO с размером кристаллитов 15–20 нм получен осаждением из водного раствора. КТ CdSe со средним диаметром 2.8 нм получены методом коллоидного синтеза с использованием в качестве стабилизатора олеиновой кислоты, затем проведена замена стабилизатора на 3-меркаптопропионовую кислоту. Сенсibilизацию проводили методом прямой адсорбции из водного золя КТ CdSe. Сенсорные измерения проводили

по отношению к NO_2 , в атмосфере сухого воздуха, при скорости газового потока 100 мл/мин.

Наиболее вероятным типом реакций, которые могут быть осуществлены благодаря фотокаталитическому действию сенсibilизированных оксидов, является фотодесорбция газ-окислителей, например, кислорода [1]. В случае фотодесорбции NO_2 мы предполагаем механизм, схожий с описанным в [1]. Хемсорбция NO_2 на поверхности ZnO сопровождается захватом электрона из зоны проводимости, в результате чего темновая проводимость материала резко снижается (рис. 1). Дырки, которые образуются при возбуждении КТ светом, индуцируют десорбцию диоксида азота, проводимость материала при этом восстанавливается до прежнего уровня. В динамическом режиме равновесие между скоростями адсорбции и десорбции NO_2 отвечает стационарному значению проводимости, зависящему от концентрации NO_2 в воздухе. При периодической подсветке реализуется кинетический режим, когда разница в проводимости на свету и в темноте, достигаемая за определенный промежуток времени, также зависит от концентрации NO_2 (рис. 2).

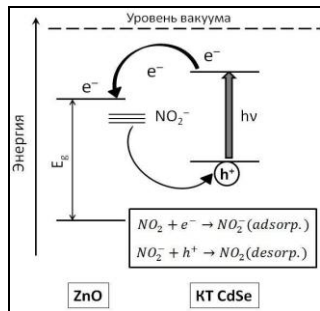


Рис. 1. Относительное расположение энергетических уровней в нанокompозите ZnO/CdSe ; предлагаемый механизм десорбции NO_2 под воздействием света.

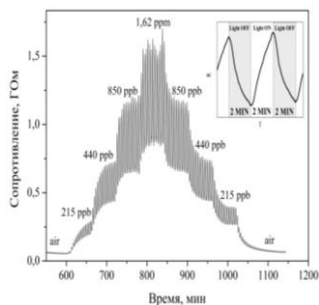


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления ZnO/CdSe от концентрации NO_2 в воздухе при периодической подсветке.

Литература

1. Hou D., Dev A., Frank K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. P. 19604.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ В СИСТЕМАХ $M\text{-Fe}^{\text{II,III}}\text{-Mo-O}$ ($M = \text{Rb, Cs}$)

© **О. Д. Чимитова**¹, **Б. Г. Базаров**¹, **Т. В. Намсараева**²,
А. Е. Сарапулова³, **Д. А. Михайлова**³, **А. Комарек**³,
Х. Эренберг⁴, **Ж. Г. Базарова**¹

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН

² Центр эпидемиологии и гигиены в Республике Бурятия
г. Улан-Удэ, Россия

³ Институт химической физики твердых тел
общества Макса Планка, г. Дрезден

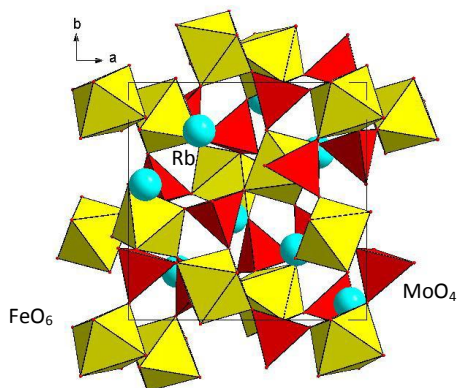
⁴ Технологический институт Карлсруэ
Германия

Двойные молибдаты щелочных и трехвалентных элементов $M^{\text{I}}R^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_2$ интенсивно исследуются в связи с наличием ценных физико-химических свойств с целью создания материалов для радиоэлектроники, полупроводниковой и квантовой электроники, технической оптики. Настоящая работа посвящена синтезу и кристаллизации двойных молибдатов рубидия (цезия) и железа в системах $M\text{-Fe}^{\text{II,III}}\text{-Mo-O}$ ($M = \text{Rb, Cs}$).

Системы $M\text{-Fe}^{\text{II,III}}\text{-Mo-O}$ ($M = \text{Rb, Cs}$) изучены в условиях вакуума и получены новые двойные молибдаты: $M_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $M\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_7$ и $M_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Rb, Cs}$). Конечная температура синтеза для $M_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $M\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_7$ – 750°C (30 часов), для $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ – 550°C (20 часов); монокристаллы выращены из смесей $M_2\text{MoO}_4$, Fe_2O_3 , FeO и MoO_3 .

Рентгеноструктурное исследование (РСТА) монокристаллов проведено на автодифрактометре Bruker D8 VENTURE (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, максимальный $2\theta = 70^\circ$) при комнатной температуре. Монокристаллы $M\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_7$ синтезированы из расплава, медленным охлаждением от 800°C до комнатной температуры в атмосфере инертного газа. $M\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_7$ ($M = \text{Rb, Cs}$) кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $P21/m$, $Z = 2$). Структура состоит из FeO_6 -октаэдров и Fe_4O_{18} -блоков (из FeO_6 -октаэдров, сочлененных ребрами). MoO_4 -тетраэдры в структуре изолированы и соединяются общими

кислородными вершинами с FeO_6 -октаэдрами. Кристаллическая структура $M_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ относится к кубическому лангбейниту (пр. гр. $P2_13$, $Z = 4$). Основу структуры составляет ажурный трехмерный каркас из чередующихся Мо-тетраэдров и Fe-октаэдров, сочлененных общими вершинами. Способ этого сочленения таков, что в каркасе образуются крупные эллипсоидальные полости, в каждой из которых помещаются два атома рубидия (цезия) (рис.).



Кристаллическая структура $\text{Rb}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

$\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$). Двойной молибдат $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ имеет слоистое строение, каждый слой образован чередующимися MoO_4 -тетраэдрами и FeO_5 -бипирамидами, соединенными общими кислородными вершинами, при этом атомы Fe и Mo(2) располагаются в узлах почти плоской правильной гексагональной сетки, параллельной (001) и совпадающей с плоскостью m .

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 28.13 и гранта Президиума РАН по программе № 8, гранта Президента РФ «МК-6247.2013.2»

Литература

1. Namsaraeva T., Bazarov B., Mikhailova D. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 18. P. 2832.

СУБСОЛИДУСНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--NiMoO}_4$ И СТРУКТУРА $\text{CsNa}_5\text{Ni}_3(\text{MoO}_4)_6$

© В. Н. Юдин¹, Е. С. Золотова¹, З. А. Солодовникова¹,
С. Ф. Солодовников^{1,2}, И. А. Гудкова¹

¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск*

² *Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет*

Тройные молибдаты с РЗЭ перспективны в качестве лазерных матриц, люминофоров, сегнетоэлектриков и других материалов. Новые возможности могут дать тройные молибдаты щелочных и двухвалентных металлов, которые пока исследованы недостаточно. В данной работе изучены фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--NiMoO}_4$. Образцы получали твердофазным синтезом и раствор-расплавной кристаллизацией и исследовали методами РФА и РСА. Триангуляцию субсолидусной области системы проводили по методу сигнификантных точек [1]. В результате обнаружен тройной молибдат состава $\text{CsNa}_5\text{Ni}_3(\text{MoO}_4)_6$ и проведена триангуляция системы в интервале температур 420–480°C. Субсолидусные фазовые равновесия представлены на рис. 1.

1. Cs_2MoO_4
2. $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$
3. NiMoO_4
4. $\text{Na}_{1,8}\text{Ni}_{2,1}(\text{MoO}_4)_3$
5. $\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$
6. $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{1,3}(\text{MoO}_4)_3$
7. $\text{Na}_{3,9}\text{Ni}_{1,05}(\text{MoO}_4)_3$
8. Na_2MoO_4
9. $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$
- S. $\text{CsNa}_5\text{Ni}_3(\text{MoO}_4)_6$

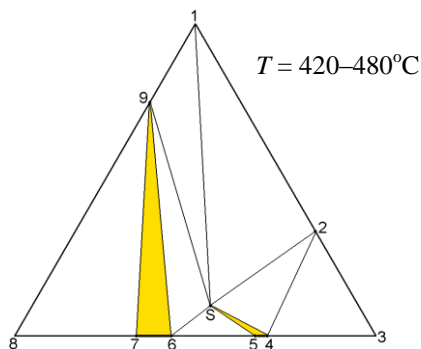


Рис. 1. Субсолидусная триангуляция системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--NiMoO}_4$.

Желто-оранжевые кристаллы $\text{CsNa}_5\text{Ni}_3(\text{MoO}_4)_6$ получены кристаллизацией из раствора в расплаве $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Структура

$\text{CsNa}_5\text{Ni}_3(\text{MoO}_4)_6$ ($a = 13.212(2)$, $b = 13.458(2)$, $c = 7.120(1)$ Å, $\beta = 112.245(3)^\circ$, пр. гр. $C2/c$, $R = 0.0547$) близка по строению к « $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$ » [2] типа аллюодита $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_3$. Атомы Mo имеют тетраэдрическую кислородную координацию с расстояниями Mo–O 1.751–1.793 Å. Атомы Ni (II) совместно с атомами натрия размещаются в кислородных октаэдрах с длинами связей (Ni, Na)–O 2.144–2.215 Å. Остальные атомы натрия имеют деформированную октаэдрическую координацию с расстояниями Na–O 2.394–2.685 Å. Кислородные октаэдры вокруг катионов Ni^{2+} и Na^+ соединяются между собой общими ребрами и гранями, а далее по общим вершинам с тетраэдрами MoO_4 в трехмерный каркас с широкими сквозными каналами, идущими параллельно оси c (рис. 2). Эти каналы заполнены катионами цезия, которые занимают свои позиции наполовину и имеют КЧ = 8 с расстояниями Cs–O 2.81–3.210 Å. Показано, что вдоль каналов может осуществляться транспорт ионов натрия.

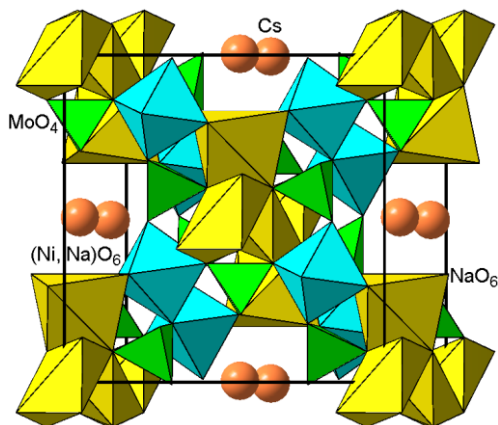


Рис. 2. Общий вид структуры $\text{CsNa}_5\text{Ni}_3(\text{MoO}_4)_6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00298).

Литература

1. Niepel L., Malinovsky M. // Chem. zvesti. 1978. Vol. 32, № 6. P. 810.
2. Клевцова Р.Ф., Борисов С.В., Близнюк Н.А. и др. // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32, № 6. С. 127.

СЕКЦИЯ 2

СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАЦИОНАЛЬНОГО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ И ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

НОВЫЕ ЦЕОЛИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДА α -ПИНЕНА В КАМФОЛЕНОВЫЙ АЛЬДЕГИД

© А. А. Абель¹, В. Н. Панченко¹, М. С. Мельгунов¹,
К. П. Волчо², О. Г. Василишина³, М. Н. Тимофеева^{1,3}

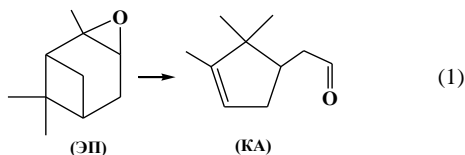
¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*

² *Институт органической химии СО РАН*

г. Новосибирск

³ *Новосибирский государственный технический университет*

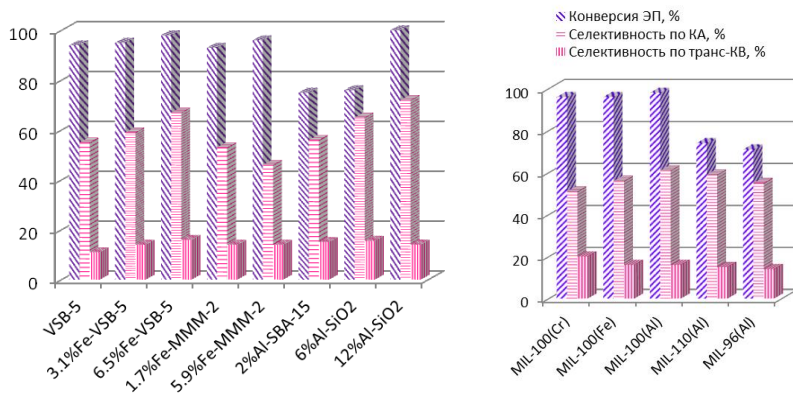
Разработка эффективных гетерогенных катализаторов для реакции изомеризации эпоксида α -пинена (ЭП) в камфоленовый альдегид (КА), широко используемый для синтеза душистых веществ, является актуальной задачей. Замещение традиционно применяемых гомогенных катализаторов $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ на гетерогенные катализаторы позволит решить проблему отделения катализаторов от продуктов реакции и повторного их использования.



Цеолитные материалы, содержащие в своем составе ионы переходных металлов, являются перспективными катализаторами благодаря возможности изменения в широких пределах их текстурных и кислотно-основных свойств. В данной работе представлены результаты исследования каталитических свойств новых цеолитных материалов, таких как железо- и алюминийсодержащие мезопористые мезофазные силикатные материалы Fe-MMM-2 и Al-SBA-15, никельфосфатные молекулярные сита VSB-5/Fe-VSB-5 и металл-органические координационные каркасы MIL-100 (Al, Fe и Cr), MIL-110 (Al) и MIL-96 (Al), в реакции изомеризации ЭП.

Установлено, что реакция (1) протекает в мягких условиях в растворе дихлорэтана при 30°C в присутствии всех исследуемых

материалов за 30–60 мин с конверсией ЭП 75–97 % и селективностью по КА 46–67 % (рис.).



Изомеризация ЭП в присутствии Al- и Fe-содержащих систем.

Показано, что селективность реакции по КА зависит от состояния атомов железа и алюминия в структуре неорганических материалов. Селективность реакции возрастает с увеличением содержания Fe и Al в Fe-VSB-5 и Al-SiO₂. В тоже время увеличение содержания Fe и Al в Fe-MMM-2 и Al-SBA-15 приводит к снижению селективности реакции, что связано с формированием олигомерных частиц Fe₂O₃ и Al₂O₃.

Установлено, что активность и селективность Al-содержащих металлоорганических координационных полимеров зависит от их структурных и текстурных свойств. Выход КА снижается в ряду MIL-100 (Al) > MIL-110 (Al) > MIL-96 (Al). В присутствии изоструктурных металл-органических координационных каркасов селективность по КА снижается в ряду: MIL-100 (Al) > MIL-100 (Fe) > MIL-100 (Cr). Этот ряд коррелирует с порядком изменения электроотрицательности ионов (X_i) алюминия, железа и хрома, характеризующий изменение кислотности MIL-100. Изучена стабильность MIL-100 (Al) и показано, что катализатор может быть использован повторно без потери активности в течение четырех циклов. Скорость реакции и селективность реакции по КА выше в присутствии MIL-100 (Al), чем в присутствии неорганических цеолитоподобных материалов (Fe-VSB-5, Fe-MMM-2 и Al-SBA-15).

БЕЗОПАСНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА И ЭКСПЛУАТАЦИИ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА С НАНОСОСТАВЛЯЮЩИМИ

© **Л. М. Алгарева**¹, **Б. С. Семухин**^{1,2}, **О. В. Казьмина**³

¹ *Томский государственный архитектурно-строительный университет*

² *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск*

³ *Национальный исследовательский Томский
политехнический университет*

Разработка новых строительных материалов с улучшенными физико-химическими и механическими характеристиками является актуальной задачей современного материаловедения строительных материалов. Особенно интересны разработки материалов с наноструктурными составляющими, так как сами наночастицы или их комбинации обладают уникальными энергетическими возможностями модификации всей матрицы материала, а, значит, и их основных свойств. Использование наноструктурных и наноразмерных компонентов в строительных материалах возможно лишь при наличии высокотехнологичного современного производства, в котором исключены всяческие риски. Наличие таких рисков может привести к необратимым последствиям для проживания и работы людей в строениях, в которых использованы подобные материалы. Поэтому разработка технологии производства строительных материалов с наноструктурой невозможна без анализа и расчета рисков, могущих возникнуть при производстве.

Целью настоящей работы является анализ рисков при начальной стадии производства стеклогранулята, являющегося исходным сырьем для получения пеностеклокристаллического материала (ПСКМ) теплоизоляционного назначения. ПСКМ представляет собой объемный строительный материал, включающий наноразмерные структурные элементы, повышающие прочностные характеристики готового изделия (блоки, плиты, гранулы).

В ФЗ РФ от 30.12.2009 № 384-ФЗ «О безопасности зданий и сооружений» прописаны основные требования к производству и применению современных строительных материалов с точки зрения безопасности для жизни и здоровья граждан, их имущества,

экологической безопасности и с целью предупреждения действий, вводящих в заблуждение приобретателей [1].

В Томском политехническом университете (Россия) разработан способ получения пеностекла через промежуточный продукт (стеклогранулят), который получают термообработкой шихты при температурах, не превышающих 950°C. Стеклогранулят является исходным материалом для последующего вспенивания и получения пеностекла с заданными характеристиками [2].

Анализ технологии получения стеклогранулята показал высокую технологичность и безопасность производства ПСКМ.

По результатам анализа и выявленных причин нежелательных событий в целях снижения производственных и экологических рисков для предприятий по производству ПСКМ в обязательном порядке предусматривается ряд мероприятий, необходимых для их устранения и направленных на снижение и предупреждение ошибок, ведущих к нарушению технологического процесса:

- системы сигнализации и автоматического пожаротушения, устройство специальных пожарных водоемов на промплощадке предприятия;
- дублирование систем электроснабжения, организация систем резервного топлива, а также организация независимых источников электроэнергии (дизель-генераторы для печей и т.п.);
- подготовка и обучение квалифицированного обслуживающего персонала;
- разработка техрегламента организации производства ПСКМ и обслуживания технологического оборудования;
- разработка мероприятий по действиям персонала в условиях отклонения технологического режима производства и исключения экологического и производственного риска.

Литература

1. *Абияка А.Н., Верецагин В.И., Казьмина О.В.* // Патент № 2326841 РФ. / Оpubл. 20.06.08.
2. *Алтарева Л.М., Казьмина О.В., Верецагин В.И., Абияка А.Н.* // Вестник ТГАСУ. 2011. № 4. С. 152.
3. *Алтарева Л.М., Казьмина О.В., Верецагин В.И., Душкина М.А.* // Вестник ТГАСУ. 2012. № 1. С. 123.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОГО ГРУНТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭНЕРГОАККУМУЛИРУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ ГУМАТА

© **З. К. Баяхметова, Г. О. Нургалиева, У. Ж. Джусипбеков**
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
г. Алматы, Казахстан

Загрязнение природной среды нефтью и нефтепродуктами – наиболее актуальная экологическая проблема. Основными причинами образования нефтяных загрязнений являются аварийные и технологические выбросы из скважин, емкостей внутри промысловых коллекторов, а также потери нефти из магистральных нефтепроводов при ее транспортировке. Постепенно мигрируя, нефтяное загрязнение распространяется на территориях, значительно превышающих площадь первичного загрязнения. В обычных условиях разложение нефти и нефтепродуктов происходит очень медленно, так как при трансформации углеводородов образуются трудноокисляемые продукты, которые препятствуют самоочищению и самовосстановлению почвы и воды [1–4], хотя за счет содержащихся в почве и воде микроорганизмов в природе протекают процессы разложения нефтяных загрязнителей. Однако естественные концентрации полезных микроорганизмов не могут быстро переработать масштабные и глубокие загрязнения. Современные темпы развития нефтедобычи и нефтепереработки требуют новых методов очистки от нефтяного загрязнения. В связи с вышеизложенным разработка эффективных и экономичных технологий переработки нефтесодержащих отходов является актуальной задачей.

В Институте химических наук им. А.Б. Бектурова установлены закономерности влияния различных факторов на процесс нейтрализации нефтезагрязненного грунта энергоаккумулирующим веществом на основе гумата. В ходе проведенных работ определены оптимальные условия и параметры процесса: соотношение компонентов «нефть : энергоаккумулирующее вещество : вода» = 1 : 0.1 : 0.3, продолжительность нейтрализации – 15 мин, температура

процесса – 80°C. Результаты анализа полученных данных свидетельствует о том, что нейтрализация нефтезагрязненного грунта энергоаккумулирующим веществом способствует окислению углеводородов нефти и связыванию тяжелых металлов в безопасные нерастворимые комплексы. При этом образуются метановые углеводороды (парафины), сложные алициклические смолы, асфальтены и битумы. На основании выявленных физико-химических закономерностей предложена технологическая схема процесса нейтрализации нефтезагрязненного грунта с использованием энергоаккумулирующего вещества на основе гумата, включающая такие стадии, как диспергирование нефтезагрязненного грунта путем измельчения, перемешивание исходных компонентов, нейтрализация нефтезагрязненного грунта энергоаккумулирующим веществом. Установлено, что данная технология позволяет варьировать показатели процесса. Это придает ей значительную гибкость и возможность переработки различных нефтесодержащих отходов. Создана укрупненная лабораторная установка процесса нейтрализации нефтезагрязненного грунта, которая состоит из реактора, бункера нефтезагрязненного грунта и энергоаккумулирующего вещества, емкости для воды, молотковой дробилки и бака нейтрализованного грунта. Проведена апробация процесса, на укрупненной лабораторной установке отработаны оптимальные условия и технологические параметры процесса переработки нефтезагрязненного грунта.

Литература

1. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть как топливный ресурс и загрязнитель окружающей среды. М.: РУДН, 2004. 131 с.
2. Ручкинова О.И., Вайсман Я.И. // Инженерная экология. 2003. № 2. С. 15.
3. Колесниченко А.В., Марченко А.И., Побежимова Т.П., Зыкова В.В. Процессы биодegradации в нефтезагрязненных почвах. М.: Промэкобезопасность, 2004. 194 с.
4. Исмаилов Н.И., Пиковский Ю.И. // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 222.

ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕГО И ЭЛЕКТРОХРОМНОГО СТЕКЛА

© А. Л. Белоусов, Н. Ю. Снежко, Т. Н. Патрушева
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Прозрачные проводящие оксиды (transparent conductive oxide, TCO) находят широкое применение для производства не только оптико-электронных приборов [1], но и энергосберегающего и нагреваемого стекла. В оконном стекле, как правило, проводимость не имеет значения, но высокая инфракрасная отражательная способность нужна для того, чтобы получить хорошее светопропускание в видимом диапазоне при сведении к минимуму передачи тепла. Эта дает возможность минимизировать затраты на кондиционирование воздуха в летний период и расходы на отопление в зимнее время в зданиях, оснащенных окнами с соответствующим покрытием [2].

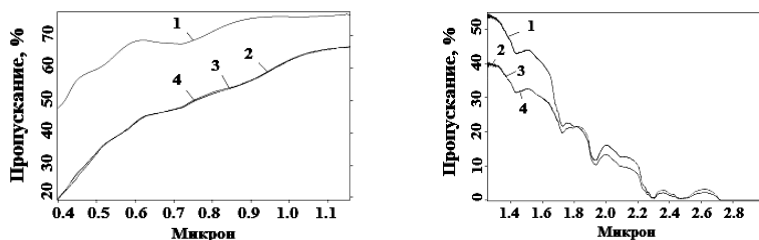
Электрохромное (ЭХ) стекло – композит из слоев стекла и различных химических материалов, изменяющий свои оптические свойства под действием электрического поля. Динамический контроль солнечного света и инфракрасного излучения, проходящего через электрохромное стекло, может значительно снизить потребление энергии в жарких летних и холодных зимних условиях, позволит уменьшить потери тепла. ЭХ материалы применяются в автомобильной индустрии для автоматического затемнения зеркал заднего вида автомобиля при различном освещении, поскольку электрохромное стекло обеспечивает видимость даже в затемненном состоянии и тем самым сохраняет визуальный контакт с внешней средой. Для создания электрохромных стекол, прозрачных обогревателей, потребность в которых приобретает все большую актуальность, требуется разработка масштабной технологии нанесения пленок.

Нами разработан экстракционно-пиролитический метод получения ИТО и ЭХ пленок, в котором используются растворы экстрактов, наносимые на стекло методом вращения с последующей термической обработкой для удаления органических веществ.

Оптимизированы технологические режимы и подобраны соотношения компонентов и концентрации растворов для нанесения пленок, которые характеризуются прозрачностью более 90 % в видимом диапазоне спектра и поглощением ИК-света выше 1.2 мкм и поверхностным сопротивлением около 600 Ом/кв.

В наших экспериментах для формирования электрохромного устройства прозрачные проводящие электроды получены ЭП методом в виде тонких пленок ITO толщиной 450 нм, затем на них с помощью вакуумно-термического напыления нанесены медные контакты для припаивания выводов. Пленка оксида никеля получена на поверхности ITO-электрода из растворов экстрактов с различной концентрацией.

Электрохимическое устройство было собрано и испытано с приложением прямого и обратного тока с помощью генератора постоянного тока DAZHENG PS-305D. Приложенное напряжение (около 12 В) с соответствующей полярностью вносит заряд в электрохромный материал, что вызывает изменение поглощения в видимой области спектра (рис.).



A

B

Спектр пропускания ЭХ-ячейки, изготовленной ЭП-методом:

A – видимый диапазон, *B* – ИК-диапазон.

- 1 – обесцвеченное состояние, цикл № 1; 2 – окрашенное состояние, цикл № 1;
- 3 – окрашенное состояние, цикл № 100;
- 4 – окрашенное состояние, цикл № 500.

Литература

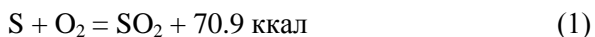
1. *Castañeda L., Ginley D.S., Bright C.* // *Materials Sciences and Applications MRS Bull.* 2011. Т. 2. P. 1233.
2. *Fortunato E., Ginley D., Hosono H., Paine D.C.* // *Mater. Res. Bull.* 2007. Vol. 32. No. 3. P. 242.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА СЖИГАНИЯ СЕРЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ СУЛЬФИТА НАТРИЯ

© **Н. А. Бортникова, А. Ф. Махоткин, К. А. Павлова**
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет*

Производство сульфита натрия в действующей технологии начинается с плавления комовой серы в плавилке при помощи пара. Расплавленная сера при температуре 130–150°C из плавилки подается в отстойник расплавленной серы. После отстоя жидкая сера поступает в топку на сжигание до диоксида серы. При горении серы газовый поток в топке нагревается до температуры 1000–1200°C.

Реакция процесса сжигания жидкой серы в топке имеет вид:



В действующем производстве сульфита натрия, получаемого «мокрым способом» [1, 2], внутри газоходов после топки образуется толстый слой недогоревший серы.

Очевидно, что процесс горения капель серы протекает в диффузионной области [3]. Однако в действующей топке производства сульфита натрия площадь поверхности капель жидкой серы мала, сера сгорает не полностью. В результате она сублимируется в теплообменниках, газоходах и абсорберах, забивая аппараты и ухудшая качество готового продукта. Необходимо установить эффективный диспергатор жидкой серы и увеличить объем топочного пространства.

Обычно для производства сульфита натрия используются отходы серы, которые образуются в нефтехимической промышленности при обессеривании нефти. Высокое содержание примесей в сере может привести к ухудшению теплопередачи в плавилках и засорению форсунок. Поэтому рекомендуется не только отстаивать серу перед сжиганием, но и фильтровать.

При сжигании серы в присутствии паров воды происходит образование паров серной кислоты и триоксида серы. Затем триоксид серы и пары серной кислоты при взаимодействии

с кальцинированной содой образуют шлам, содержащий сульфат натрия, что приводит не только к ухудшению качества готового продукта, но и к перерасходу исходного сырья (серы и кальцинированной соды). В этой связи необходимо перед топкой осуществлять осушку воздуха от паров воды серной кислотой.

Предлагается замена действующей топки для сжигания расплавленной серы. Топка состоит из следующих основных элементов: корпус, футеровка в два слоя кирпича (внутренний слой из шамотного), три патрубка входа воздуха, патрубок выхода горячего газа, форсунка диспергирования серы. Внутренний диаметр топки составляет $d_{\text{вн}} = 2$ м и обоснован тем, что диаметр факела распыла по экспериментальным данным около 1 м. Две многоканальные перегородки из кирпича предназначены для того, чтобы предотвратить случайный проскок крупных капель жидкой серы без их полного догорания. Длина топочной части до первой кирпичной перегородки – 5 м, общая длина топки – 8 м. Важнейшим элементом топки является диспергатор. Диспергатор представляет собой форсунку с отверстием 6 мм, в которое подается жидкая сера. Снаружи форсунки установлена труба с патрубком входа воздуха и центральным отверстием напротив форсунки $d_{\text{отв}} = 50$ мм. Особо важно при диспергировании не перегревать жидкую серу, т.к., согласно литературным данным [4], с увеличением температуры вязкость серы резко возрастает.

Литература

1. *Авербух Т.Д., Телпнева А.Е., Бляхер И.Г. Гофман М.С.* Технология сульфитов. М.: Химия, 1984. 176 с.
2. *Бусыгин В.М. и др.* Технология сульфитных солей. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 1997. 92 с.
3. *Шварцштейн Я.В., Кузьмин Г.А.* Получение сернистого газа из элементарной серы. М.: Химия, 1972. 160 с.
4. *Менковский М.А.* Природная сера. М: Химия, 1972. 240 с.

ДОРОЖНЫЙ АСФАЛЬТОБЕТОН НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО

© **О. Н. Буренина**¹, **Л. А. Николаева**¹, **В. Е. Копылов**²

¹ *Институт проблем нефти и газа СО РАН*

² *Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
г. Якутск*

Проведение режимных наблюдений за состоянием сооружений автодорог на опытно-методических полигонах создает уникальные возможности для изучения поведения дорожных конструкций под воздействием транспортной нагрузки в условиях глубокого сезонного промерзания и криолитозоны Якутии. Мониторинг состояния автомобильной дороги позволит выявить причины возникновения и развития дефектов и разрушений, будет способствовать принятию обоснованных технических и технологических решений для обеспечения требуемого технического состояния сети автомобильных дорог.

По результатам исследований выпущены опытно-промышленные партии асфальтобетона, модифицированного активированным углем, и построен опытно-промышленный участок дороги IV категории по Покровскому тракту 28 км [1, 2]. Предварительные исследования эксплуатационных свойств этого участка проведены методами неразрушающего контроля. Определены показатели величины упругого прогиба (установка ДИНА-3М), плотности (прибор ПА-МГ4), коэффициента сцепления (прибор ИКСп) в соответствии с ОДН 218.1.052-2002.

Предварительные контрольные испытания асфальтобетонного покрытия через один год эксплуатации показали, что основные показатели модифицированного покрытия сохранились на требуемом уровне. Наблюдается повышение модуля упругости асфальтобетона в среднем на 9.4 %, величина коэффициента сцепления асфальтобетонного покрытия модифицированных асфальтобетонных покрытий не уступает показателям сцепления с поверхностью покрытия из традиционного асфальтобетона и с контрольными испытаниями в осенний период 2012 г.

Результаты проведения опытно-промышленных испытаний и отбора наиболее эффективных технологий и материалов должны обосновать возможность их ускоренного внедрения в практику дорожного строительства в климатических условиях Якутии.

Литература

1. Буренина О.Н., Николаева Л.А., Копылов В.Е. // Дороги и мосты. 2013. № 1. С. 205.
2. Николаева Л.А., Буренина О.Н., Попов С.Н. // Научный журнал КубГАУ [Электронный ресурс]. 2013. № 01 (85). Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/01/pdf/35.pdf>.

РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО ГРАНИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕТРАДИЦИОННОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ И МИНЕРАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

© **А. В. Верченко, А. П. Зубехин**

*Южно-Российский государственный политехнический
университет (Новочеркасский политехнический институт)
им. М.И. Платова, г. Новочеркасск*

Одной из основных задач предприятий по производству строительных материалов является рациональное природопользование и энергосбережение [1]. В частности, в технологии изготовления керамического гранита особенно остро стоит проблема нехватки качественного полевошпатового сырья и высокая температура обжига изделий, которые существенно увеличивают себестоимость продукции [2, 3].

Авторами была разработана и исследована технология производства керамического гранита, позволяющая заменить в шихте импортный полевой шпат на отечественный цеолитовый туф, являющийся известным, но пока нетрадиционным алюмосиликатным сырьем для керамической промышленности. Также изучена возможность снижения температуры обжига керамогранита введением

в его состав габбро-диабазового отсева, представляющего собой отход от добычи и переработки этого материала на карьерах.

За базовый принят шихтовый состав керамического гранита № 0, используемый одним из предприятий юга России: глина ДН-2 – 35 %, глина ВКН-2 – 10 %, щелочной каолин – 18 %, полевой шпат – 37 %. Затем в базовом составе был полностью заменен полевой шпат на цеолитовый туф, и шихта была откорректирована с учетом установленного влияния сырьевых компонентов на физико-механические свойства готового изделия. Полученная шихта № 1 имела следующий состав: глина Ш-1 – 60 %, щелочной каолин – 15 %, цеолитовый туф – 25 %. Керамический гранит, полученный из этих шихт, при стандартном режиме обжига в промышленной печи (цикл обжига 60 мин, температура изотермической выдержки – 1200°С) имел следующие показатели: № 0 – механическая прочность на изгиб – 51.9 МПа, водопоглощение – 0.18 %, общая усадка – 7.12 %; № 1 – механическая прочность на изгиб – 50.2 МПа, водопоглощение – 0.04 %, общая усадка – 10.09 %.

Исходя из химического состава габбро-диабазы, позволяющего предположить его высокую активность как керамического плавня, в шихтовый состав № 1 было введено 15 % этого материала взамен цеолитового туфа. Полученная шихта № 2 имела следующий состав: глина Ш-1 – 60 %, щелочной каолин – 15 %, цеолитовый туф – 10 %, габбро-диабаз – 15 %. Проведенные исследования показали, что необходимые физико-механические свойства керамогранита, полученного из этой шихты, достигаются при обжиге его в течение 60 минут с изотермической выдержкой уже при температуре 1155°С: механическая прочность на изгиб – 62.28 МПа, водопоглощение – 0.05 %, общая усадка – 9.03 %. Однако вследствие высокого содержания в этой шихте FeO и Fe₂O₃ полученный керамогранитный черепок имел насыщенную коричнево-красную окраску, что дает возможность использовать ее только для производства глазурованных изделий.

Таким образом, разработанная ресурсо- и энергосберегающая технология производства керамического гранита позволяет отказаться от применения импортного сырья, расширить отечественную сырьевую базу и снизить температуру спекания

глазурованного керамического гранита за счет использования цеолитового туфа и габбро-диабазы в составе керамогранитных шихт.

Литература

1. Буравчук Н.И. Ресурсосбережение в технологии строительных материалов. Ростов-н/Д: Изд-во ЮФУ, 2009. 224 с.
2. Погребенков В.М. Технология тонкой и строительной керамики. Томск: Изд-во ТПУ, 2005. 109 с.
3. Солодский Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. Томск: Изд-во ТПУ, 2009. 332 с.

РАЗЛОЖЕНИЕ ГЕРБИЦИДОВ ФЕНОКСИКИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВУФ ИЗЛУЧЕНИЯ ФОТОРЕАКТОРА НА ОСНОВЕ ЭКСИЛАМП

© **Н. О. Вершинин**¹, **И. В. Соколова**^{1,2}

¹ *Национальный исследовательский*

Томский государственный университет

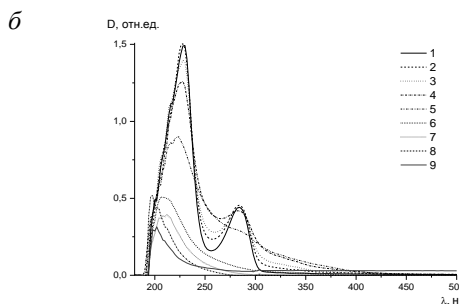
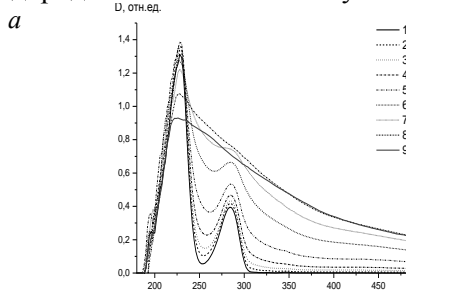
² *Сибирский физико-технический институт, г. Томск*

Образование активной реакционной частицы гидроксильного радикала возможно в различных условиях [1], среди которых особое место занимает прямой фотолиз воды. Этот процесс можно реализовать при помощи ВУФ излучения эксиламп. Эксилампы считаются привлекательной альтернативой традиционным ртутьсодержащим лампам за счет узкой полосы излучения и отсутствия ртути. Среди широкого спектра их применения одним из наиболее важных направлений является деградация (деактивация) органических загрязнителей [2].

В качестве модельных загрязнителей использовались гербициды феноксиуксусных кислот. Было рассмотрено взаимодействие органических загрязнителей с ВУФ излучением различной длины волны: применялись эксилампы K₂CrCl (222 нм) и Xe₂ (172 нм). Изучено влияние на разложение как прямого фотолиза, так и с добавлением пероксида водорода.

Из спектров поглощения видно (рис.), что 2,4-дихлорфенокси-уксусная кислота (2,4-Д) подвергается деградации, и ее концентрация уменьшается практически с первых минут облучения. При добавлении H_2O_2 (рис., б) деградация 2,4-Д происходит более глубоко, при этом пик на 283 нм пропадает на 10–15 мин.

По данным хроматографического анализа, эффективное снижение концентрации 2,4-Д при прямом фотолизе 222 нм происходит в течение первых 60 минут, в случае добавления пероксида водорода – в течение 20 минут.



Спектры поглощения 2,4-Д (50 мг/л) в воде (*a*)
и при добавлении 100 мг/л пероксида водорода (*б*)
после облучения KrCl (222 нм):

0 мин (1), 2.5 мин (2), 5 мин (3), 10 мин (4), 20 мин (5), 40 мин (6),
60 мин (7), 90 мин (8), 120 мин (9).

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России (задание № 2014/223 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России).

Литература

1. *Matafonova G., Batoev V.* // Chemosphere. 2012. Vol. 89. P. 637.
2. *Чайковская О.Н., Соколова И.В., Артюшин В.Р. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2011. Т. 6. С. 100.

ДЕСТРУКЦИЯ БИСФЕНОЛА А В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСИЛАМПЫ

© **Н. И. Воробьева, Г. Г. Матафонова**

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

В последние годы проблема загрязнения природных вод органическими микрополлютантами (лекарственными веществами, компонентами косметических и гигиенических средств, пестицидами и др.) привлекла большое внимание зарубежных ученых в связи с их широким применением, устойчивостью к разложению при биоочистке стоков и повсеместным присутствием в водных экосистемах. В России эта проблема остается практически неизученной. На сегодняшний день бисфенол А (БФА) признан одним из наиболее распространенных и опасных для окружающей среды и здоровья человека микрополлютантов с эндокринной активностью [1]. Между тем, БФА широко применяется в качестве ключевого мономера при синтезе эпоксидных смол и поликарбонатов, а также новых полимерных материалов. Для эффективной деструкции подобных микрополлютантов, присутствующих в очищенных стоках на среднем уровне 1 мкг/л, необходимы современные технологии очистки, отвечающие принципам «зеленой химии». К ним относятся комбинированные окислительные технологии, в которых органическое загрязняющее вещество окисляется активными формами кислорода, прежде всего, гидроксильными радикалами. Генерацию радикалов, как известно, можно осуществлять облучением воды УФ светом в присутствии пероксида водорода.

Целью работы являлось установление кинетических закономерностей деструкции БФА в модельной и реальной водной матрице УФ излучением КгСl-эксилампы (222 нм) без и с участием

H₂O₂. Эксперименты проведены в модельном (деионизированной воде – ДВ) и реальном (очищенной хозяйственно-бытовой сточной воде – СВ) растворах по ранее использованной методике [2].

Установлено, что скорость прямого фотолиза БФА в СВ на два порядка выше, чем в модельном растворе – ДВ (табл.). Полагаем, что этот эффект обусловлен фотосенсибилизированным окислением БФА гидроксильными радикалами, генерирующимися при облучении фонового растворенного органического вещества [3]. При внесении H₂O₂ увеличение скорости окисления БФА по сравнению с прямым фотолизом отмечено только в случае ДВ. Внесение H₂O₂ не привело к значимому повышению скорости окисления БФА в СВ. При этом в СВ установлены максимальные скорости деструкции БФА.

**Константы скорости деструкции бисфенола А ($\times 10^{-2}$, см²/мДж)
в деионизированной и сточной воде
C₀ = 1 мкМ, [H₂O₂]₀ = 0.2 мМ, pH = 8.0**

Обработка	Водная матрица	
	Деионизированная вода	Сточная вода
УФ	0.3 ± 0.01	18.0 ± 0.6
УФ/H ₂ O ₂	1.5 ± 0.06	16.0 ± 0.5

Далее рассчитаны дозы УФ излучения эксилампы, необходимые для деструкции 90 % БФА в исследуемых водных матрицах. Выявлено, что минимальные УФ дозы требуются для очистки СВ и составляют в среднем 48 мДж/см². Для прямого фотолиза 90 % БФА в ДВ необходима высокая доза в 770 мДж/см², тогда как при облучении в присутствии окислителя она снижается до 160 мДж/см². На основе доз оценены энергозатраты на очистку воды от БФА на 90 % с учетом КПД лампы и потребленного H₂O₂. Минимальные энергозатраты (за счет низких УФ доз) требуются для очистки сточной воды, причем метод прямого облучения более энергоэффективен (0.25 кВт·час/м³), чем облучение в присутствии пероксида водорода в силу более низкой дозы излучения и отсутствия затрат на производство окислителя.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-31733 мол_а.

Литература

1. Flint S., Markle T. et al. // J. Environ. Manag. 2012. Vol. 104. P. 19.

2. Воробьева Н.И., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б. // Вода: химия и экология. 2012. № 9. С. 32.
3. Dong M.M., Rosario-Ortiz F.L. // Environ. Sci. Technol. 2012. Vol. 46. P. 3788.

СОЗДАНИЕ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО УТИЛИЗАЦИИ РТУТИ (ЛЮМИНИСЦЕНТНЫХ ЛАМП) И МЕТОДЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ В Г. УЛАН-УДЭ

© У. Ю. Вулшинская, А. З. Гулгенов

Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

Человечество столкнулось с целым рядом глобальных экологических проблем, одной из которых является проблема загрязнения бытовыми отходами, требующая продуманной структуризации и подробного изучения. В данной работе рассмотрена проблема утилизации так называемых «энергосберегающих» люминесцентных ламп. Они более эффективны, чем лампы накаливания, и служат намного дольше их, но содержат ртуть. Таким образом, без организации приема и утилизации этих ламп высока вероятность попадания ртути в окружающую среду. Проблема утилизации люминесцентных ламп является особенно актуальной для нашего региона из-за «Байкальского фактора».

На сегодняшний день существует целый ряд распространенных методов утилизации люминесцентных ламп, однако большинство из них не исключает вероятности выброса газов в окружающую среду. Достаточно новые и рациональные методы используются в некоторых установках, таких как «Экотром 2». Принцип действия так называемой «холодной и сухой» вибропневматической установки основан на разделении ртутных ламп на главные составляющие: стекло, металлические цоколи и ртутьсодержащий люминофор. Отделение люминофора от стекла осуществляется за счет выдувания его в противоточной движущейся системе «стеклобой-воздух» в условиях вибрации. Очистка воздуха от паров ртути происходит в адсорбере до содержания ртути в воздухе менее 0.0001 мг/м^3 . Получаемый ртутьсодержащий люминофор обезвреживается путем сульфидирования и минерализации

в растворе жидкого демеркуризатора. После утилизации ламп остается ничтожное количество ртути, поэтому ее переводят в безопасное «твердое» состояние и производят захоронение на полигонах [3]. Данный метод утилизации, на наш взгляд, является наиболее приемлемым для применения на территории Республики Бурятия. Потребление люминесцентных ламп составляет ~800 тыс. шт./год; сейчас крупнейшие организации по утилизации (ОАО «УУАЗ» и «ИП Тонконогов») утилизируют лишь 10 % от этого числа. При решении данной проблемы следует использовать опыт Московского региона и зарубежных стран. Возникает необходимость создания финансово независимого предприятия по утилизации люминесцентных ламп и организации сбора отработанных ламп. Кроме того, существует проблема низкой заинтересованности населения в утилизации ламп за свой счет. Для решения проблем, указанных выше, мы предлагаем следующие меры:

1. создать предприятие по приему и переработке ртути и утилизации ламп;
2. обратиться в городской совет депутатов с инициативой изменения законодательства путем введения обязанности утилизации люминесцентных ламп юридическими лицами;
3. обязать обслуживающие организации создать пункты приема отработанных люминесцентных ламп;
4. в пунктах продажи предлагать скидку при сдаче ламп, либо включить в стоимость лампы сумму денег, нужную для утилизации;
5. вести просветительскую работу экологического характера через учреждения образования, СМИ и интернет ресурсы.

Главное, что даст централизация этого процесса, это снижение стоимости утилизации одной лампы и уменьшение вероятности загрязнения окружающей среды ртутью [1, 2].

Литература

1. Макаренченко Г.В., Косорукова Н.В., Волох А.А. // Эколого-геохимические проблемы ртути. М.: ИМГРЭ, 2000. С.153.
2. Макаренченко Г.В., Косорукова Н.В. // Экология промышленности России. 2003. № 1. С. 44.
3. <http://www.ecotromtehnology.ru>

ДЕСТРУКЦИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ В НОВЫХ ФЕНТОН-ПОДОБНЫХ СИСТЕМАХ

© Д. В. Дамбуева, Э. Ц. Дашинамжилова

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

В последние годы серьезной экологической проблемой мирового масштаба становится загрязнение природных водных объектов и почв фармацевтическими препаратами вследствие интенсивного производства и широкого применения лекарств. Даже низкое содержание препаратов в воде отрицательно влияет на гидробиоту и создает угрозу для здоровья человека, способствуя формированию устойчивости патогенных микроорганизмов к воздействию лекарств. Многие лекарственные соединения слабо подвергаются биохимическому окислению, поэтому необходима обработка сточных вод, содержащих такие вещества, физико-химическими методами. Эффективного удаления органических соединений из водных растворов можно достичь, применяя окислительные деструктивные методы. Разработка Фентон-подобных окислительных систем, в которых окисление органических соединений осуществляется гидроксильными радикалами, образующимися при распаде пероксида водорода в присутствии твердых железосодержащих катализаторов, относится к интенсивно развивающемуся направлению «Зеленой химии».

В данной работе изучена окислительная деструкция *para*-аминобензолсульфамида (АБС) пероксидом водорода с применением новых катализаторов, полученных путем модифицирования слоистого алюмосиликата (монтмориллонита) смешанными оксидами железа, меди и алюминия. Химический состав и пористая структура материалов были охарактеризованы методами химического анализа, РФА и низкотемпературной адсорбции азота. Показано, что полученные материалы являются каталитически активными и увеличивают степень конверсии АБС в 20–30 раз по сравнению с некаталитическим процессом. Максимальная конверсия окисляемого субстрата достигала 99 %. Установлено, что трехкомпонентные системы Cu–Fe–Al–Mn обладают большей

каталитической активностью, чем двухкомпонентные Cu–Al- и Fe–Al–Mg. Скорость реакции зависит от содержания катализатора, начальных концентраций реагентов, pH и температуры реакционной смеси. Определены оптимальные условия окислительной деструкции АБС, при которых достигается высокая конверсия при стабильной работе катализаторов. Разработанные Фентон-подобные окислительные системы могут быть применены в ресурсосберегающих технологиях очистки сточных вод фармацевтических и медицинских учреждений от лекарственных препаратов.

СХЕМА СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПИРОСУЛЬФИДИРОВАНИЯ ОТ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОНТАМИНАНТОВ

© **Т. Ж. Данжеева¹, А. Ю. Дамбаева¹, И. Г. Антропова^{1,2,3}**

¹ *Байкальский институт природопользования СО РАН*

² *Восточно-Сибирский государственный университет
технологий и управления*

³ *Бурятский государственный университет
г. Улан-Удэ*

Отвалы забалансовых и некондиционных руд цветных и редких металлов являются долговременным источником загрязнения окружающей среды. Вовлечение в переработку такого нетрадиционного сырья значительно снизит техногенную нагрузку на окружающую среду и явится дополнительным источником получения таких стратегически важных металлов как свинец, цинк, кадмий и др.

Переработка труднообогатимых окисленных свинцово-цинковых руд требует специальных процессов пиросульфидирования, что влечет за собой выделение серосодержащих газов, поэтому проблема очистки и утилизации вредных выделений актуальна.

В работе приведена возможная схема утилизации отходящих серосодержащих газов на основе комбинирования методов абсорбции и адсорбции с использованием в качестве адсорбента

окисленной свинцово-цинковой руды карбонатной стадии окисления полиметаллических руд.

Согласно результатам анализа отходящих газов пиросульфидирования, в них присутствуют H_2S и SO_2 .

Одним из путей утилизации сероводорода является его использование в процессе предварительной сульфидизации окисленных с поверхности сульфидных минералов перед флотационным обогащением. Сульфидизация осуществляется обычно с помощью сернистого, гидросернистого натрия или их смеси [1, 2].

Возможность сульфидизации окисленных с поверхности сульфидов цветных металлов (цинка, свинца) изучали посредством пропускания пылегазовой смеси через поглотительную массу из окисленной свинцово-цинковой руды. Показано, что сорбционная способность данных руд по отношению к серосодержащим газам зависит от кислотности, влагосодержания и гранулометрического состава окисленной руды. Флотация минералов цинка и свинца после предварительной обработки сероводородом проводилась по схеме коллективной флотации, где применили следующие реагенты: бутиловый ксантогенат 100 г/т, сода 180 г/т, жидкое стекло 80 г/т, пенообразователь – сосновое масло. Установлено, что сероводород и небольшое количество сернистого газа в оптимальных условиях полностью поглощаются поглотительной массой.

Литература

1. *Абрамов А.А.* Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов. М.: Недра, 1986. 302 с.
2. *Митрофанов С.И., Мещанинова В.И.* Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов. М.: Недра, 1984. 216 с.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ КАВИТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

© Т. Ю. Емельянова, Е. С. Сапожникова, О. П. Стебелева
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Создание новых экономически рациональных и ресурсосберегающих технологий очистки воды, снижение проникновения техногенных отходов в гидросферу – приоритетные задачи инженерной экологии. В качестве альтернативы традиционным способам удаления токсичных органических загрязнителей рассматриваются комбинированные методы очистки воды. На сегодняшний момент распространение получает гидродинамическая кавитация (ГДК) как один из этапов реализации таких методов очистки.

В данной работе представлены результаты экспериментов по изучению влияния ГДК на физико-химические свойства воды. Обработка производилась в кавитационном реакторе [1] с углом раскрытия клина $\alpha = 60^\circ$, объемом рабочей камеры 300 мл в режиме суперкавитации ($\chi = 0.05$), частота вращения ротора $n = 10\,000$ об/мин. Временной интервал кавитационной обработки составлял от 30 до 300 секунд с шагом 30 секунд.

Установлено, что происходит увеличение температуры на 40 %, электропроводности до $1\text{ мкОм}^{-1}/\text{см}$ при исходном нулевом значении, а также водородного показателя pH на 15 % во временном интервале 30-90 с. Максимальное значение pH составило 5.8 при кавитационном воздействии в течение 180 с. Также выявлено уменьшение показателей КРК и ОВП. Максимальное понижение ОВП при 300 с кавитационной обработки составляет 47 % при исходном значении +264 мВ. Концентрация кислорода в воде линейно уменьшается при увеличении времени воздействия кавитации.

Литература

1. Кулагин В.А. // Гидродинамика больших скоростей: Межвузовский сборник. Красноярск: Изд-во КрПИ, 1992. С. 134.

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ЕЕ ПРАВОВОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

© А. Залыгина

Temple University Business Fox School, Philadelphia, USA

В настоящее время гальванические технологии широко применяются в машиностроении, приборостроении, авиационной, электронной и радиотехнической промышленности.

При недостаточном техническом и организационном уровне природоохранной деятельности гальваническое производство является потенциально опасным источником загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Технологические процессы гальванических производств характеризуются большим потреблением воды, используемой на операциях промывки и приготовления рабочих растворов электролитов. Как следствие, на предприятиях образуются значительные объемы сточных вод, которые после очистки сбрасываются в городские канализационные сети. Хотя применяемые методы очистки позволяют снизить концентрации загрязняющих веществ до установленных нормативов, в результате применения большинства из них образуются разнообразного состава осадки сточных вод, которые относятся к опасным отходам 3–4 класса опасности.

В соответствии с действующим законодательством Республики Беларусь одним из основных принципов обращения с отходами является приоритетность их использования по сравнению с обезвреживанием или захоронением. Между тем уровень использования осадков сточных вод гальванического производства остается низким, и основное их количество хранится на территории предприятий в металлических контейнерах, герметичных емкостях, отстойниках, шламонакопителях, реже – на объектах хранения за пределами предприятий. Однако, как показывает анализ литературы, данный отход может успешно использоваться в различных отраслях промышленности [1, 2]. В данной работе исследовалась возможность использования осадков сточных вод гальванических производств при получении керамического кирпича и цветных глазурных покрытий.

В ходе экспериментальных исследований получены образцы керамического кирпича, содержащие 10 мас. % (по сухому веществу) осадков сточных вод гальванических производств различных белорусских предприятий. Исследование их физико-механических свойств показало, что они удовлетворяют требованиям действующих стандартов (предел прочности при сжатии от 30 до 35 МПа, плотность от 1680 до 1750 кг/м³, водопоглощение от 14.5 до 19.5 %).

Также получены цветные глазурные покрытия на основе фриттованной прозрачной глазури ОАО «Березастройматериалы» с добавлением осадков сточных вод гальванических производств ряда предприятий. Во всех случаях получены глазурные покрытия хорошего качества различной цветовой гаммы (коричневой, горчичной, бирюзовой) в зависимости от состава отхода (содержания в нем красящих ионов железа, хрома, меди и т.д.).

Как свидетельствуют полученные данные, осадки сточных вод гальванических производств могут успешно использоваться при производстве керамического кирпича и цветных глазурных покрытий. Однако действующее законодательство предъявляет требования по экологической безопасности использования любых отходов. Поэтому в работе проведена оценка экологической безопасности полученных образцов путем экстрагирования в кислой среде в соответствии с методическими указаниями «Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промотходов: МУ 2.1.674-97» (Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации). Ионы цинка, хрома, меди, никеля в полученных экстрактах обнаружены не были, содержание ионов железа не превышало 2.5 мг/л. Кроме этого, в соответствии с законом Республики Беларусь «Об обращении с отходами» переработка отходов может осуществляться только на объектах, включенных в государственный реестр объектов по использованию отходов.

Литература

1. Дятлова Е.М., Юркевич Т.Н., Левицкий И.А. // Стекло и керамика. 1994. № 7–8. С. 5.
2. Бурученко А.Е. // Строительные материалы. 2006. № 2. С. 44.

О ВЛИЯНИИ СТРОЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИНОСМОЛ НА СПОСОБНОСТЬ НАПОЛНЯТЬ КОЖЕВЕННЫЙ ПОЛУФАБРИКАТ

**© И. И. Латфуллин, Н. С. Гаврилова, А. В. Островская,
И. Ш. Абдуллин**

*Казанский национальный исследовательский
технологический университет*

Ранее было показано [1, 2], что модифицированные аминоксмолы способны наполнять, додубливать и гидрофобизировать кожевенный полуфабрикат. Способность придавать вышеуказанные свойства в большей или меньшей степени зависит как от состава и строения модифицированной аминоксмолы, так и от вида и назначения обрабатываемого полуфабриката. Аминоксмолы, полученные на основе карбамида и фторсодержащего спирта, обладают пониженной реакционной способностью по отношению к кожевенному полуфабрикату по сравнению со смолами, модифицированными изопропиловым спиртом. Если температура сваривания образцов кожи хромового дубления для верха обуви после обработки аминоксмолой, модифицированной изопропиловым спиртом, возрастает на 8–14°C, то после обработки аминоксмолами, модифицированными фторсодержащими спиртами, термостойкость возрастает в меньшей степени. Например, при использовании в качестве модификатора 1,1,3-тригидротетрафторпропанола температура сваривания кожи хромового дубления для верха обуви повышается на 2–3°C.

Способность отталкивать воду определялась по времени впитывания капли воды образцом. Аминоксмолы, модифицированные фторсодержащим спиртом, в значительно большей степени гидрофобизируют образцы кожевенного полуфабриката, чем смолы, модифицированные изопропиловым спиртом. Особенно ярко эта способность проявилась при обработке шорно-седельной кожи. Так, в контрольном образце капля воды впиталась в течение 30–40 секунд, а в опытном – в течение 40–42 минут.

Эффект наполнения модифицированными спиртами аминоксмола определялся по изменению толщины полуфабриката в различных

точках. Наибольшее выравнивание по толщине наблюдается при использовании в качестве растворителей синтезированных смол апротонных биполярных диметилформамида и диметилсульфоксида. Эти растворители обладают пенетрирующими свойствами и тем самым способствуют проникновению и более равномерному распределению смолы. Разнотолщинность образца спилка хромового дубления после обработки его раствором в диметилформамиде карбамидоформальдегидной смолы, модифицированной фторсодержащими спиртами - теломерами, уменьшается на 0.3–3.1 %. При использовании же воды в качестве растворителя этот показатель даже возрастает на 1.1 %. При применении в качестве растворителя смеси диметилформамида с водой в соотношении 1:1 образцы шорно-седельной кожи, обработанные раствором фуразанформальдегидной смолы, модифицированной 1,1,3-тригидротетрафторпропанолом, имеют наименьший разброс по толщине – 0.28 %.

Важными как для кожи шорно-седельной, так и для кож хромового дубления являются такие показатели как пористость, намокаемость, шлифуемость. Намокаемость опытного образца полуфабриката кожи хромового дубления из шкур овчины в 1.11 раз меньше намокаемости контрольного образца, опытных образцов шорно-седельной кожи – в 1.35 раз меньше, чем у контрольного образца. Пористость контрольного образца шорно-седельной кожи составляет 33.5 %, тогда как у опытного – 17.0 %. В случае образцов кожи хромового дубления из овчины пористость наполненного образца уменьшается в 4.4 раза по сравнению с контрольным. Известно, что кожи, наполненные аминосолами, хорошо шлифуются. Шлифуемость опытных образцов шорно-седельной кожи в 1.57 раза, а хромового полуфабриката из овчины – в 2.6 раза выше аналогичных показателей контрольного образца.

Литература

1. *Островская А.В., Латфуллин И.И., Чернова А.В., Сафиуллина А.Р.* // Кожевенно-обувная промышленность. 2012. № 1. С. 48.
2. *Латфуллин И.И. и др.* // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы. Матер. Всерос. мол. науч.-практ. конф. с межд. участием. Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2011. С. 32.

ПРОЕКТ РЕКОНСТРУКЦИИ СТАНЦИИ ВОДОПОДГОТОВКИ ГОРОДА ЮЖНОУРАЛЬСКА

© **А. А. Литвинов, Т. Г. Крупнова**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Основным резервуаром питьевой воды для г. Южноуральска служит Южноуральское водохранилище – искусственный пресный водоем, созданный в 1952 году на реке Увелька в ходе строительства Южноуральской ГРЭС.

В настоящее время полная производительность станции водоподготовки при круглосуточной равномерной работе с расходом на собственные нужды (в количестве до 8 %) составляет 13500 м³/сутки, без учета собственных нужд – 12500 м³/сутки.

На данный момент используемая схема очистки воды не обеспечивает снижение окисляемости воды до норм СанПиН 2.1.4.1074–01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». Кроме того, вода из Южноуральского водохранилища склонна к образованию тригалометанов (ТГМ), которые образуются в результате использования схемы двукратного хлорирования. Обе эти проблемы взаимосвязаны, так как, по-видимому, повышенная окисляемость (до 6 мгО/дм³) очищенной воды обусловлена высоким содержанием в ней хлороформа (0.123 мг/дм³).

Обнаруженные ТГМ могут оказывать негативное влияние на здоровье потребителей воды. Возможными последствиями присутствия ТГМ в питьевой воде являются снижение репродуктивных функций человека, а также тот факт, что хлороформ принадлежит к числу канцерогенных соединений [1].

Предлагаемые мероприятия по реконструкции станции водоподготовки города Южноуральска

Вариант 1

1. Замена коагулянта и флокулянта. Вместо Al₂(SO₄)₃ и ПАА предлагается использовать коагулянт полиоксихлорид алюминия и флокулянт катионного типа Praestol-650.

2. Модернизация процесса смешения реагента с очищаемой водой. Вместо вертикального смесителя предлагается установить камерно-лучевой распределитель.
3. Замена используемых на станции скорых фильтров с кварцевой загрузкой на фильтры с двухслойной загрузкой песок – антрацит.
4. Замена процесса обеззараживания жидким хлором на использование диоксида хлора, получаемого с помощью установки Bello Zon.

Выполнение перечисленных рекомендаций обеспечит очистку воды до действующих норм СанПиН 2.1.4.1074–01, повысит экономичность и экологичность водопроводной станции. Данный вариант реконструкции можно рассматривать как первую ступень перед реконструкцией станции по предлагаемому ниже Варианту 2.

Вариант 2

1. Озонирование и сорбция на активированном угле.
Благодаря озонированию происходит удаление как природных загрязнителей, так и антропогенных.
Сорбционная очистка применяется для повышения глубины очистки воды от органических загрязнений и удаления продуктов озонлиза на заключительном этапе обработки воды.
2. Ультрафильтрация на мембранных модулях.
Происходит ультратонкая очистка воды до 0.01 мкм, полное удаление взвешенных веществ и коллоидов. Обеспечивается дезинфекция воды, в отличие от других методов дезинфекции происходит физическое удаление микроорганизмов [2].

Таким образом, выполнение перечисленных рекомендаций обеспечит очистку воды до действующих норм СанПиН 2.1.4.1074-01, повысит экономичность и экологичность водопроводной станции.

Литература

1. *Иксанова Т.И., Мальшева А.Г., Растянников Е.Г. и др. // Гигиена и санитария. 2006. № 2. С. 8.*
2. *Поршнев В.Н. // Экология и промышленность России. 2007. № 1. С.7.*

ПОЛУЧЕНИЕ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ПИРОЛИЗОМ

© Е. В. Лобанков, А. В. Кружалов, С. Б. Ромаденкина,
В. А. Решетов

Саратовский государственный университет

Под термической переработкой (пиролизом) понимают процессы, происходящие при нагревании в отсутствие каких-либо реагентов. В последнее время под «пиролизом» стали подразумевать также процессы с воздействием какого-либо дополнительного реагента (гидропиролиз, окислительный пиролиз). Термическая переработка твердых топлив применяется для получения облагороженных углеродистых твердых материалов, а также для жидких и газообразных продуктов. В зависимости от назначения продуктов исходным сырьем может быть сланец различных месторождений. Как правило, термическую переработку сланца ведут в отсутствие катализаторов и сложных систем рециркуляции, что определяет достаточную простоту аппаратного оформления. В связи с этим удельные капитальные затраты на термическую переработку значительно ниже, чем в любых других процессах переработки сланца.

В тоже время следует учитывать и определенные ограничения из-за экологических показателей, накладываемые на процессы термической переработки сланца. В любых вариантах процесса одновременно получают твердые, газообразные и жидкие продукты сложного состава, в большей мере предопределенного элементным составом исходного сланца.

Горючий сланец состоит из преобладающей минеральной (карбонаты, доломит, гидрослюда, монтмориллонит, каолинит, полевые шпаты, кварц, пирит и др.) и органической частей. Органическое вещество – кероген составляет 10—30 % от массы породы. Кероген имеет по преимуществу водорослевое происхождение и представляет собой смесь высокомолекулярных соединений сложного состава. Для него характерно высокое атомное соотношение Н:С (в 2–3 раза выше, чем для каменных углей) [1].

Термическую переработку сланца Коцебинского месторождения проводили до температуры 650°C при атмосферном давлении, скорость нагрева составляла 5°/мин. При этом образуются твердые, жидкие и газообразные продукты сложного состава. При температуре 150°C начинает выделяться вода с высоким содержанием фенолов. С увеличением температуры выделяется значительное количество (до 10 % мас.) сланцевой смолы. Для установления характерных связей и химически активных групп в жидком сланцевом продукте проведен ИК-спектроскопический анализ.

Определение функциональных групп, входящих в состав органической сланцевой смолы, производилось на спектрофотометре Specord 75IR в кюветках с органическими растворителями и в таблетках с бромидом калия, соответственно. Интервал съемки: 4000–400 см⁻¹. Температура съемки – 25°C. Результаты представлялись в виде зависимостей интенсивности поглощения $I_{\text{погл}}$ (%) от частоты ν (см⁻¹) [2].

Органическая сланцевая смола, помимо основной углеводородной части (валентные C–C, C–H связи), имеет мощные фрагменты C–N, C–S, C–O, а также концевые функциональные группы HS, COOH, OH, COS, CNH. Наличие этих групп предусматривает химическую активность смолы. Это означает, что сланцевый продукт является умеренно активным по отношению к процессам адсорбции и окисления. В составе сланцевой смолы присутствуют следующие соединения: парафины, циклопарафины, карбоновые кислоты, сложные и простые эфиры, азотсодержащие соединения, органические соединения серы.

Полученная сланцевая смола может быть использована в качестве топлива, а также как адгезионная добавка в асфальтобетоне.

Литература

1. Ромаденкина С.Б., Решетов В.А. // Известия Саратовского университета. 2007. Т. 7. С. 3.
2. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006. 438 с.

КОМПЛЕКСНОЕ РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ПО ОЧИСТКЕ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© Р. А. Мамадиев, А. Ф. Махоткин, Р. А. Халитов

*Казанский национальный исследовательский
технологический университет*

Кислотные газовые выбросы представляют собой серьезную экологическую проблему. Большим количеством кислотных газовых выбросов сопровождается производство нитратов целлюлозы [1].

Концентрация паров азотной кислоты и оксидов азота в отходящих газах процесса этерификации целлюлозы перед стадией абсорбции достигает 10 г/м^3 . При этерификации целлюлозы и вытеснении отработанных кислот из продукта основными компонентами газового выброса являются HNO_3 и NO_2 .

Концентрация токсичных веществ в газовых выбросах превышает допустимую норму до 10 раз, а при залповых выбросах до 200 раз и более. Общие потери азотной кислоты и оксидов азота достигают 950 т/год [2].

В целях очистки отходящих газов от паров азотной кислоты используют три типа абсорбционных систем: башенная система из насадочных колонн, система безнасадочных (пленочных) абсорберов, система вихревых аппаратов.

Стоимость башенной системы насадочных колонн достигает 0.3 млрд. руб., энергозатраты доходят до 300 кВт/ч. Суммарная концентрация токсичных веществ в газовом выбросе в пересчете на HNO_3 при этом составляет 0.8 г/м^3 .

Система с пленочным абсорбером заимствована в США и дешевле в несколько раз. Однако концентрация токсичных веществ в газовом выбросе в пересчете на HNO_3 значительно выше, чем в системе насадочных колонн, и достигает 1.5 г/м^3 , что не удовлетворяет современным нормам. Известно, что работа пленочного абсорбера сопровождается большим брызгоуносом HNO_3 . Кроме этого, в пленочном абсорбере не улавливается туман азотной кислоты. После пленочного абсорбера на большом расстоянии от него на заводах погибает вся растительность.

В связи с необходимостью совершенствования технологии очистки отходящих газов кафедрой «Оборудование химических заводов» КНИТУ разработаны и внедрены в производство принципиально новые аппараты вихревого типа. Вихревой абсорбер предназначен для очистки отходящих газов от смеси паров и тумана HNO_3 . Внутри вихревого контактного устройства скорость газового потока находится в пределах 10–15 м/с. Сравнение системы насадочных абсорберов с вихревыми абсорберами показывает, что материалоемкость установки абсорбции резко уменьшается при одновременном увеличении степени очистки отходящих газов. Например, в условиях одного из заводов в Перми 12 насадочных колонн весом 1700 тонн заменены на 1 вихревой абсорбер весом 6 тонн [2]. Кроме того, вихревые абсорберы не имеют насосов для циркуляции кислоты. Вихревые аппараты состоят из вихревых устройств и рукавных фильтрующих элементов. Фильтрующие элементы, находящиеся внутри абсорбера, обеспечивают эффективный улов тумана и брызг кислоты. Вихревые устройства обеспечивают эффективный улов паров азотной кислоты.

Для эффективной очистки отходящих газов от остатков оксидов азота разработаны принципиально новые эффективные катализаторы и промышленные установки на их основе [2]. Внедрение промышленных установок обеспечило достижение современных санитарных норм очистки отходящих газов.

Разработанные вихревые аппараты и установки каталитической очистки отходящих газов внедрены в производство на различных заводах, что позволяет утверждать, что решена сложная научно-техническая проблема очистки газовых выбросов от паров, тумана азотной кислоты и оксидов азота, имеющая важное экологическое и народно-хозяйственное значение.

Литература

1. *Гиндич В.И., Забелин Л.В., Марченко Г.Н.* Производство нитратов целлюлозы. 1984.
2. *Махоткин А.Ф.* Теоретические основы очистки газовых выбросов производства нитратов целлюлозы. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 2003. 268 с.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ СОЛЬ *d*-МЕТАЛЛА – АМИН И ТЕХНОЛОГИЯ ОГНЕТУШЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© **О. Б. Мыхаличко**¹, **О. Н. Щербина**², **Б. М. Мыхаличко**²

¹ *Львовский национальный университет им. Ивана Франко*

² *Львовский государственный университет безопасности
жизнедеятельности, г. Львов, Украина*

Поиск и исследование новых эффективных и экологически безопасных пламегасителей является важнейшей задачей пожаротушения. Повышение эффективности тушения с помощью воды может быть достигнуто как за счет внедрения технологий диспергирования воды (аэрозольное тушение), так и за счет добавления к воде различных добавок неорганических солей – ингибиторов горения (тушение водными огнетушащими составами).

В последнее время нами проведен ряд исследований поведения аэрозолей водных растворов солей переходных металлов и, в частности, хлорида меди (II) в углеводородном пламени. Выяснилось, что концентрированный водный раствор CuCl_2 проявляет способность эффективно ингибировать горение аминов. Среди решающих стадий в этом процессе – химическое связывание атомов *d*-металла как с атомами азота горючего амина, так и с активными частицами пламени, которое сопровождается образованием весьма прочных купрохлоридных аминоккомплексов. Углубленному пониманию процессов, происходящих во время ингибирования пламенного горения аминов водными растворами хлорида меди (II), способствует анализ стехиометрических и стереохимических параметров выделенных из реакционной смеси (воздух – амин – CuCl_2 – H_2O) координационных соединений. Этот анализ показал, что механизм ингибирования горения аминов солями меди (II) является весьма сложным и во многом определяется способностью составных частиц соли-ингибитора образовывать комплексы и физико-химическими превращениями, происходящими в пламени, а эффективность процесса подавления пламени зависит от технологии подачи огнетушащего средства в зону горения аминов.

СВЯЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© **Л. А. Николаева, О. Н. Буренина**

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Проблема рационального использования бурых углей связана, прежде всего, с большим содержанием мелких фракций (25 мм), достигающим 50–60 % от общего добываемого количества. К рациональным методам эффективного применения и сохранения угля, в первую очередь, относится брикетирование мелочи, при использовании которой решается задача превращения низкосортного, имеющего ограниченный сбыт топлива, в полноценное кусковое топливо, удобное для транспортировки, длительного хранения и сжигания [1].

Кангаласский уголь в силу своего состава, характеризуемого низким содержанием гуминовых кислот, смол и битуминозных веществ, брикетировается только при добавлении дорогостоящих перекисленных твердых битумов [2]. В связи с этим целью данной работы является разработка технологии брикетирования бурых углей Кангаласского месторождения РС (Я) с использованием местных сырьевых ресурсов в качестве связующего материала. Исследования по брикетированию бурых углей Кангаласского месторождения проводились с использованием гудрона из нефти Талаканского месторождения, модифицированного механоактивированными органо-минеральными добавками.

Установлены оптимальные технологические режимы и композиционные составы сортового брикетированного топлива из бурых углей Кангаласского месторождения. Результаты исследования комплекса физико-механических испытаний буроугольных брикетов свидетельствуют о том, что введение в гудрон активированных органо-минеральных добавок приводит к значительному улучшению технических характеристик разработанных брикетов. Так, значение прочности при сжатии выше нормируемого показателя в 1.5–2 раза, при активации добавок – в 1.8–3.2 раза по сравнению с образцами, содержащими исходный гудрон.

Зольность колеблется в пределах 14.20–18.50 %, что значительно ниже нормируемого показателя. Влагосодержание в образцах со связующей композицией приблизительно в 1.5 раза ниже, чем в исходном угле, что связано с введением добавки и некоторым подсушиванием в процессе подготовки смесей (термообработкой). Водопоглощение брикетов составляет 2.15–2.45 %, что на 18–28 % ниже нормируемых показателей; при этом остаточная прочность брикетов снижается на 15–25 %. Также все образцы характеризуются отсутствием слипаемости друг с другом. С введением в гудроны наполнителей теплота сгорания брикетов увеличивается до 29.89 МДж/кг. Получаемые при оптимизированных технологических параметрах и составах брикеты по содержанию летучих веществ относятся к категории дымных бытовых твердых топлив. Однако, с увеличением времени выдержки при температуре обработки 230°C до 360 мин возможно снижение содержания летучих веществ на 14–16 %.

Таким образом, доказана правомерность использования активированных наполнителей в качестве структурно-активных добавок в буроугольную композицию, т.к. физико-химические характеристики брикетов с активированной добавкой имеют лучшие показатели, причем улучшение характеристик зависит как от химической природы, так и содержания добавок. Лимитирующим фактором по количественному составу композиции могут быть требования по физико-механическим характеристикам и экономической целесообразности, причем последняя определяется как текущими ценами на буроугольные брикеты в зависимости от калорийности и зольности, так и ценами на компоненты связующей композиции.

Литература

3. Буренина О.Н., Николаева Л.А. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2012. № 3. С. 168.
4. Николаева Л.А., Попов С.Н. // Известия вузов. Горный журнал. 2013. № 3. С. 127.

РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ И РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

© К. А. Павлова, А. Ф. Махоткин

*Казанский национальный исследовательский
технологический университет*

В силу возрастающих масштабов производственной деятельности человека и связанного с ней катастрофического уровня техногенного воздействия на окружающую среду охрана окружающей среды в последние годы стала одной из важнейших проблем человечества.

В производстве формальдегида проблема очистки газовых выбросов и обеспечение санитарных норм стоит особенно остро в связи с необходимостью увеличения мощности производства. Формальдегид и его водно-метанольные растворы из-за своеобразия свойств и высокой реакционной способности, а также сравнительной дешевизны привлекают внимание не только производителей, но и исследователей, занимающихся синтезом новых продуктов [1].

На предприятиях США достигнута максимальная единичная мощность производства формальдегида методом окислительного дегидрирования метанола, которая составляет 545 тыс. т/год в пересчете на 100 % формальдегид [2]. Отечественные производители, в свою очередь, также стремятся к наращиванию мощностей. Однако известно, что действующие технологии на многих предприятиях не обеспечивают необходимые показатели по газовым выбросам, и большое количество формальдегида поступает в атмосферу. Таким образом, необходимость увеличения мощности производства формальдегида диктует и необходимость интенсификации процессов абсорбции формальдегида с целью не только обеспечения меньших экономических затрат, но и для снижения выбросов формальдегида в атмосферу.

В отечественных производствах очистка отходящих газов осуществляется в насадочных башнях, где происходит доулов

формальдегида. В зарубежной практике применяют метод нейтрализации формальдегида каустиком или аммиаком.

Для интенсификации процесса абсорбции нами предлагаются вместо насадочных башен принципиально новые аппараты вихревого типа, использование которых позволяет повысить скорость абсорбции формальдегида за счет увеличения поверхности массообмена. Для интенсификации процесса необходимо интенсивнее перемешивать газ и создавать условия быстрого обновления активной поверхности контакта фаз. Кроме того, необходимо сокращение брызгоуноса раствора формальдегида с одной ступени контакта фаз на другую. Этим требованиям удовлетворяют аппараты вихревого типа. В вихревых контактных устройствах достигается увеличение скорости газа по сравнению с насадочной колонной в 10 и более раз. Вихревые условия позволяют сократить диаметр аппарата в три раза и более, или при равном диаметре аппарата увеличить его производительность в три раза и более. При этом могут применяться вихревые устройства с разным способом взаимодействия газа и жидкости. Максимальную производительность обеспечивает нисходящий способ взаимодействия фаз. Одновременно этот способ обеспечивает минимальное гидравлическое сопротивление.

Для решения экологической проблемы сокращения концентрации формальдегида в газовом выбросе выявлены кинетические закономерности абсорбции формальдегида в вихревых аппаратах и обоснован механизм протекающих процессов. Установлены закономерности процесса затвердевания формальдегида в газовой и жидкой фазах. На основании выполненных исследований разработаны способы обеспечения повышения надежности промышленного абсорбера. Разработаны конструкции принципиально новых аппаратов для интенсификации процесса абсорбции в производстве формальдегида.

Литература

1. *Огородников С.К.* Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 280 с.
2. *Накрохин Б.Г.* Технология производства формалина из метанола. Новосибирск, 1995. 444 с.

МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ЗЕЕБЕКА ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

© С. А. Подорожняк, Т. Н. Патрушева, Г. Н. Шелованова
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Прогресс современной техники и технологий тесно связан с поиском новых источников энергии, прежде всего, электрической энергии, как наиболее универсальной для практического использования. И здесь на первый план выходят требования экологической чистоты ее выработки и возобновляемость. С этой точки зрения термоэлектричество относится к перспективным способам прямого преобразования тепловой энергии в электрическую без промежуточного этапа перехода в механическую энергию, как это происходит на тепловых и атомных электростанциях.

Традиционно применение термоэлектрических преобразователей ограничивалось их относительно низкой эффективностью, например, в сравнении с паровыми турбинами и парогенераторами. Проблема состоит в том, что КПД термоэлектрического устройства напрямую зависит от термоэлектрической эффективности ZT [1], и для высоких значений этой величины термоэлектрический материал должен обладать высокой термоЭДС α (коэффициент Зеебека), высокой электропроводностью σ (для минимизации внутренних потерь) и малой теплопроводностью λ (для минимизации бесполезного переноса тепла).

Одновременное сочетание указанных свойств в одном материале теоретически недостижимо, и, следовательно, подбор термоэлектрического материала является компромиссом для заданных условий эксплуатации.

Однако, если задаться целью использовать в качестве источника теплового потока естественные перепады температур, вроде перепадов «воздух – земля», «воздух – текущая вода», а также суточные колебания температуры, то в первом приближении можно закрыть глаза на требование к низкой теплопроводности материала, что значительно облегчает задачу поиска (синтеза)

термоэлектрического материала, которая сводится к максимизации коэффициента Зеебека как наиболее значимого показателя, собственно и отвечающего за генерацию энергии.

В качестве одного из перспективных материалов мы исследуем контакты «полупроводник – пористый полупроводник», а именно Si/por-Si и GaAs/por-GaAs. Пористые слои получены методом анодирования монокристаллических подложек по стандартной электрохимической методике. В качестве электролита использован раствор фторводородной кислоты в этиловом спирте $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$. По нашим оценкам, получены пористые слои толщиной 10 мкм и с размерностью пор 30–40 нм. До и после травления проводилось исследование пары пластин на предмет величины коэффициента Зеебека при помощи специально сконструированной термоэлектрической ячейки, обеспечивающей электрическую коммутацию цепи и теплообмен между теплоносителем (водой), парой пластин и окружающей средой.

Как показало исследование, коэффициент Зеебека для пористого арсенида галлия достигает величины в 1.125 мВ/К, что в сравнении с коэффициентом Зеебека для исходного материала (0.125 мВ/К) показывает увеличение в 9 раз. С учетом допущения малого изменения тепло- и электропроводности материала в результате образования пористого слоя, различие в термоэлектрической эффективности материала ZT между модифицированным и исходным материалами составляет 81 раз.

Предполагается, что рост коэффициента Зеебека в материале с композитным пористым слоем на поверхности обусловлен возникновением гетероперехода, представляющего собой контакт двух материалов с различными энергетическими характеристиками, что в общем случае и необходимо для возникновения термоЭДС [2].

Литература

1. *Иоффе А.Ф.* Полупроводниковые термоэлементы. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 189 с.
2. *Дмитриев А.В., Звягин И.П.* // Успехи физических наук. 2010. Т. 180, № 8. С. 821.

СПОСОБЫ СОКРАЩЕНИЯ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ И ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ АБСОРБЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© **И. Т. Ракипов**¹, **К. А. Павлова**²

¹ *Казанский (Приволжский) федеральный университет*

² *Казанский национальный исследовательский
технологический университет*

Хорошо известно, что серная кислота является одним из основных продуктов химической промышленности и широко применяется в различных отраслях хозяйства, поэтому объем ее производства определяет уровень промышленного развития страны. Следует отметить, что в 2013 году общее количество серной кислоты, произведенной в мире, составило более 200 млн. тонн. Производство серной кислоты сопровождается загрязнениями в виде вредных веществ в отходящих газах, тумана и паров.

В настоящее время для решения этой проблемы на некоторых промышленных предприятиях применяются вихревые аппараты [1], в башенных системах устанавливают специальные туманоуловители с фильтрующими элементами. Однако эффективность данных подходов не достаточно удовлетворяет требованиям, предъявляемым промышленными предприятиями.

Настоящая работа посвящена изучению абсорбции паров и туманов серной кислоты водными растворами солей кальция, бария, стронция и серебра, а также их смесей при разном соотношении. Выбор объектов определялся тем, что все сульфаты указанных металлов не растворимы в водных растворах.

В работе проведено обсуждение влияния размера, заряда атомов металлов на их абсорбционную способность паров и туманов серной кислоты.

Литература

1. *Лебедев А. Я.* Установки денитрации и концентрирования серной кислоты. М.: Химия, 1972. 270 с.

СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА СТЕКЛЕ ДЛЯ ФАСАДОВ ЗДАНИЙ

© **А. В. Рыженков, С. А. Подорожняк, Т. Н. Патрушева**
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Экологическая чистота энергетических технологий является чрезвычайно важным вопросом, что обуславливает повышенное внимание к возобновляемым источникам энергии, в частности, солнечной. При использовании солнечных батарей энергия солнца напрямую преобразуется в электрическую (фотоэлектрический эффект).

Впервые фотоэлектрические батареи были применены в космосе на спутниках. Сегодня они широко используются в удаленных районах, где нет централизованного электроснабжения. Другая область их применения – электроснабжение домов, офисов и других зданий или генерация электричества для сетей централизованного электроснабжения [1].

Тонкопленочные солнечные элементы, сенсibilизированные красителем, являются новой технологией, которая дешевле в производстве, чем обычные кремниевые солнечные батареи. Сенсibilизированный красителем фотоэлемент (СКФЭ) представляет собой слоистую структуру, в которой слой пористого металло-оксидного полупроводника, пропитанного красителем, и слой электролита формируются между проводящими прозрачными пленками, нанесенными на стекло [2].

Строящийся сейчас конференц-центр EPFL (SwissTech) оснастит стеклянным фасадом на основе СКФЭ. Сами элементы выполнены в пяти оттенках красного, зеленого и оранжевого цветов, что, по мнению архитекторов и дизайнеров, создает теплый и в то же время живой внешний вид.

Солнечные элементы сконструированы таким образом, что не теряют эффективности при изменении угла падающего на них солнечного света; к тому же они не только позволяют вырабатывать электричество, но и защищать внутренние помещения от прямых солнечных лучей, что приведет к снижению потребности в кондиционировании воздуха.



Фасад здания из солнечных батарей.

Весьма перспективным является изготовление компонентов сенсibilизированных красителем фотоэлементов экстракционно-пиролитическим методом, который по практичности и дешевизне превосходит многие другие способы. Нами они получены экстракционно-пиролитическим методом СКФЭ с многослойной структурой фотоанода, обеспечивающей адгезию полупроводникового слоя к проводящему стеклу, повышенное светособирание в нанопористом слое и рассеивание света в макропористом слое. Изучены различные составы квазитвердых электролитов, включающие полимерный компонент, йодную пару и добавки ион-проводящих жидкостей. В качестве красителя использован экстракт рутения. Проводятся исследования по применению безметаллических красителей, таких как природные красители и выпускаемые для текстильной промышленности красители антрахинового ряда.

ЭП-метод позволит наносить пленки на большие поверхности, что может быть использовано для строительного дизайна.

Литература

1. Рыженков А.В., Степанова Е.А., Патрушева Т.Н. // Сб. науч. трудов: «Современные проблемы радиоэлектроники». Красноярск: Изд-во Сиб. федер. ун-та. 2013. С. 317.
2. Рыженков А.В., Степанова Е.А., Патрушева Т.Н. // Современные проблемы радиоэлектроники. Сб. науч. трудов. Красноярск: Изд-во Сиб. федер. ун-та. 2013. С. 421.

ТЕХНОЛОГИЯ ОСВЕТЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФИЛЬТРОВАЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© К. В. Свалова

Забайкальский государственный университет, г. Чита

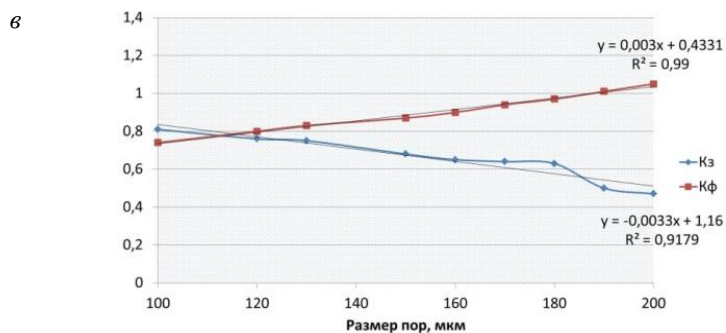
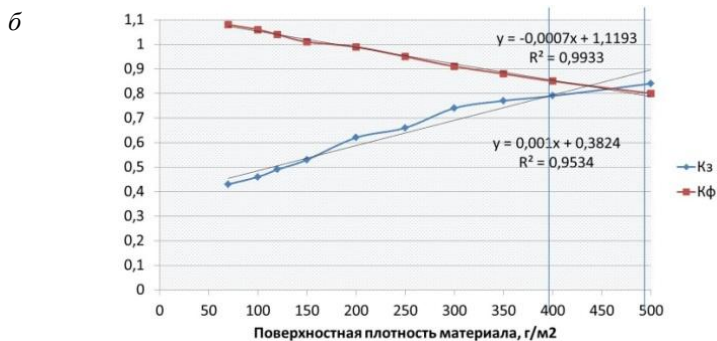
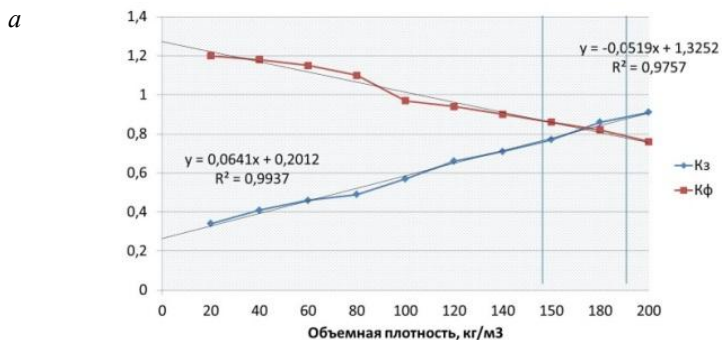
Основной задачей любого фильтровального устройства, используемого в технологии осветления промышленных стоков, является обеспечение заданной степени осветления [1]. Эта задача может быть решена при удачном сочетании двух основных параметров: коэффициента скорости фильтрации (K_f) и коэффициента задерживающей способности фильтра (K_z). Оба параметра напрямую зависят от характеристик применяемого фильтровального материала.

Проведенные исследования показали, что эффективно применение волокнистых полимерных материалов, обладающих рядом свойств, выгодно отличающих их от традиционной зернистой загрузки, а, именно, долговечность ввиду использования синтетических волокон, невысокая стоимость (1 м² не превышает 50–60 рублей), высокая прочность на растяжение (70–600 Н/см²), высокий коэффициент фильтрации (40–50 м/сут), малый вес и толщина, технологичность и простота в использовании [2].

В настоящее время ассортимент волокнистых сред широк, но наибольший интерес представляют геосинтетические материалы, полученные иглопробивным способом и термоскреплением, а также фильтровальная ткань из волокон полипропилена и вискозы.

При детальном исследовании данных полотен установлено, что основными характеристиками являются объемная и поверхностная плотности для геосинтетиков и размер пор для ткани. На рисунке приведены полученные зависимости коэффициентов скорости фильтрации и задерживающей способности от данных характеристик для разных типов материалов. Показано, что наиболее оптимальны иглопробивные полотна объемной плотностью 150–190 кг/м³, термоскрепленные материалы поверхностной плотностью 400–500 г/м², фильтровальная ткань с размером пор 100–120 мкм. Это свидетельствует о целесообразности применения данных

материалов в фильтровальных устройствах для очистки промышленных стоков, в частности, в фильтрах кассетного типа.



Зависимости K_{ϕ} и K_z от объемной плотности иглопробивных нетканых материалов (*a*), поверхностной плотности термоскрепленных материалов (*б*) и размера пор фильтровальных тканей (*в*).

Литература

1. *Абрамов Н.Н.* // Водоснабжение. М.: Стройиздат, 1974. 480 с.
2. *Свалова К.В.* // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2013. № 6. С. 391.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОВЛЕЧЕНИЯ В БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© О. В. Швецова

*Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)*

Углерод является одним из химических элементов-органогенов (наряду с водородом, кислородом, азотом, фосфором и серой), без которого невозможно существование жизни на любом уровне организации живой природы. Углерод составляет основу живых систем и играет важную роль в обеспечении их жизнедеятельности, он входит в состав всех органических соединений и принимает активное участие практически во всех биохимических процессах, протекающих в живых организмах.

Запасы углерода в виде осадочных горных пород в земной коре достаточно велики и доступны. Мы располагаем важнейшим химическим компонентом живого вещества, богатым природным удобрением, уже содержащимся в почве, но только в «неактивной» форме: минеральные соединения углерода малорастворимы в воде и не доступны для корневой системы растений. Задача сводится к *частичному* растворению данных соединений, переводу в доступную, легко усваиваемую растениями форму гидрокарбонат-ионов, всасыванию корневой системой растений и последующему вовлечению в углеродный цикл через процесс фотосинтеза. Таким образом, наличие биологически значимого элемента – углерода – будет способствовать быстрому росту и интенсивному развитию растений через реализацию процесса фотосинтеза.

Одним из возможных способов вовлечения в биогеохимический цикл минеральных соединений углерода является химический

метод, заключающийся в частичном растворении осадочных карбонатов буферными растворами, подобранными по значению рН и качественному составу.

При отборе буферных систем необходимо руководствоваться следующими положениями:

- 1) рН растворов рассматриваем в диапазоне от 6.00 до 8.00, т.к. это наиболее оптимальные и распространенные условия для роста и развития большинства видов растений;
- 2) в составе растворов не должно быть органических веществ – дополнительных источников доступного углерода.

Необходимо отметить, что с буферными растворами можно ввести также необходимые для роста и развития растений макро- и микроэлементы.

При реализации химического метода вовлечения в биогеохимический цикл минеральных соединений углерода возможны различные комбинации в системе «буферный раствор – семена – минеральное соединение углерода» при проведении экспериментов гидропонным способом (т.е. выращивание растений осуществляется на искусственных средах без почвы):

- буферный раствор: боратный, фосфатный, фосфатно-боратный, аммонийный (рН 6.00, 6.60, 7.00, 7.60, 8.00), а также контрольные образцы (точки) с водопроводной и дистиллированной водой;
- семена: овес обыкновенный, горчица белая;
- минеральное соединение углерода: карбонат кальция (фильтрат или в виде порошка), доломит (фильтрат или в виде порошка).

Обоснование выбора культур для проведения экспериментов: овес обыкновенный и горчица белая – однолетние травянистые растения-индикаторы кислотности почвы, овес предпочитает слабокислые среды, горчица – слабощелочные. Также данные сельскохозяйственные культуры характеризуются относительной неприхотливостью и нетребовательностью к почвам и климату, обладают мощной корневой системой, обильной зеленой массой и коротким вегетационным периодом (быстро всходят, быстро растут). Россия занимает одно из ведущих положений в мире по выращиванию овса и горчицы, которые относятся к сидеральным культурам (зеленым удобрениям) – растениям, выращиваемым с целью их последующей заделки в почву как источника

органического вещества и необходимых микроэлементов, а также для улучшения структуры и свойств почвы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОВЛЕЧЕНИЯ В БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© О. В. Швецова

*Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)*

Результаты экспериментов по изучению вовлечения в биогеохимический цикл минеральных соединений углерода химическим методом представлены на рис. 1–3 (легенда для всех графиков одинаковая, поэтому приведена один раз) и в таблице.

В аммонийном буферном растворе семена не проросли ни при одной комбинации условий, что свидетельствует о большом значении качественного состава (набора ионов) среды, а не рН.

Результаты проращивания контрольных образцов (точек) на пятые сутки эксперимента

Вода	Семена, которые дали корни (в числителе семена овса, в знаменателе – горчицы), шт.				
	вода	вода + CaCO ₃ (порошок)	вода + CaCO ₃ (фильтраг)	вода + CaMg(CO ₃) ₂ (порошок)	вода + CaMg(CO ₃) ₂ (фильтраг)
Вода водопроводная	11/18	8/15	11/18	9/15	11/17
Вода дистиллированная	11/17	9/14	10/16	9/15	10/17

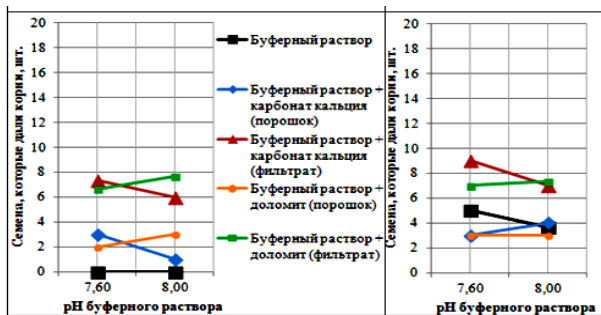


Рис. 1. Результаты проращивания в боратном буферном растворе на пятые сутки эксперимента (слева – семена овса, справа – горчицы).

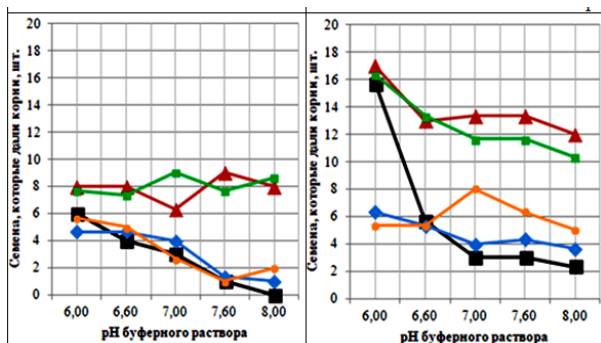


Рис. 2. Результаты проращивания в фосфатно-боратном буферном растворе на пятые сутки эксперимента (слева – семена овса, справа – горчицы).

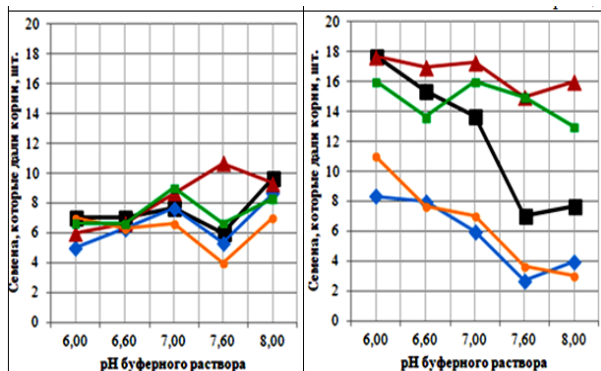


Рис. 3. Результаты проращивания в фосфатном буферном растворе на пятые сутки эксперимента (слева – семена овса, справа – горчицы).

На основании полученных результатов можно сделать вывод о благоприятном влиянии доломита и карбоната кальция на рост и развитие растений и, как следствие, о возможном содействии в решении проблем растениеводства, обеспечении продовольственной безопасности России, повышении эффективности и ускорении рекультивации загрязненных почв при помощи растений.

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ КИСЛОТНЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© **Т. А. Сайфутдинов, А. Ф. Махоткин, Р. А. Халитов**

*Казанский национальный исследовательский
технологический университет*

Основным способом концентрирования серной кислоты в мировой практике является способ выпаривания воды из раствора кислоты горячим газовым потоком. При концентрировании образуются кислотные газовые выбросы, содержащие серный ангидрид, сернистый ангидрид, туман серной кислоты, пагубно влияющие на окружающую среду.

При барботажном способе концентрирования кислота неизбежно попадает на раскаленные стенки аппарата и при этом разлагается на серный ангидрид и диоксид серы. Серный ангидрид, взаимодействуя с парами воды, образует пары серной кислоты. Пары серной кислоты переходят в пересыщенное состояние и образуют туман кислоты.

Недостатком данной технологии являются не только большие газовые выбросы, но и больше капитальные затраты на очистку отходящих газов. Отчистка газов осуществляется в дырчатых и гидромеханических электрофильтрах и скрубберах.

Для малоотходного концентрирования серной кислоты кафедрой «Оборудование химических заводов» ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

совместно со студентами разработана вихревая ферросилидовая колонна. В нижней части колонны расположен вход газа, там же и расположен вход для разбавленной серной кислоты. При большой скорости газа происходит движение серной кислоты вверх по аппарату. Раствор серной кислоты равномерно распределяется по стенкам, аппарата, предотвращая нагревание стенок аппарата и тем самым предотвращая разложение серной кислоты. Разбавленная кислота поступает в виде брызг на выше установленную ступень, где раствор дополнительно нагревается, происходит улавливание паров серной кислоты в режиме без образования тумана.

Вихревые ферросилидовые колонны, разработанные при нашем участии, впервые позволили обеспечить предотвращение и существенное снижение выбросов тумана серной кислоты. По сравнению с предыдущими технологиями достигнуто резкое сокращение капитальных затрат для очистки кислотных газовых выбросов. Вихревая ферросилидовая колонна весом 30 тонн заменяет действующую технологию, использующую оборудование весом 1700 тонн.

Литература

1. *Амелин А.Г., Яшке Е.В.* Производство серной кислоты. М.: Высшая школа, 1980. 245 с.
2. *Амелин А.Г.* Теоретические основы образования тумана в химических производствах. М.-Л.: ГХИ, 1951. 172 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВЗРЫВА ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ РАБОЧИХ ОРГАНОВ ПОЧВООБРАБАТЫВАЮЩИХ МАШИН

© **В. В. Семашко, А. Ф. Ильющенко**

*Научно-исследовательский институт импульсных процессов
с опытным производством, г. Минск, Республика Беларусь*

Перспектива применения энергии взрывчатых веществ при обработке металлов связана в основном с двумя процессами:

упрочнением поверхностей ударными волнами высокой интенсивности и получением слоистых материалов для замены традиционно используемых сталей и технологий. Несмотря на многочисленные исследования в данной области, вопросы повышения работоспособности конкретных деталей почвообрабатывающих машин не имеют пока удовлетворительного решения [1].

Цель данной работы – исследование микроструктуры и свойств стали 60ПП и трехслойного материала ст. 70 – ст. 0.8 кп – ст. 70 после термической обработки. Основная задача, решаемая в рамках проведенных исследований, – повышение износостойкости и прочности рабочих органов почвообрабатывающих машин – актуальна и своевременна.

Анализ работы сменных деталей сельскохозяйственных машин (дисков дискаторов и луцильников, копачей кормоуборочных комбайнов, полевых досок, долот и др.) показал, что они находятся в условиях ударно-абразивного изнашивания и испытывают давление на триботехнические поверхности до $1.0...1.2 \text{ кг/см}^2$ (0.1 МПа), а также ударные нагрузки до 2000–2300 кг. Детали перемещаются в абразивной среде со скоростью до 4 м/с. Для обеспечения деталям высоких показателей надежности, долговечности и абразивной износостойкости, исходя из критериев работоспособности, необходимо в процессе их упрочнения достичь: прочности не менее 2000 МПа, твердости не ниже 58...62 HRC, ударной вязкости не менее 1 МДж/м^2 , коэффициента абразивной износостойкости 3–3.5 [2].

Материал исследований: сталь 60ПП, композиционный материал (КМ), состоящий из слоев ст. 70 – ст. 0.8 кп – ст. 70 (полученный сваркой взрывом). Образцы из стали 60 ПП и КМ подвергали закалке и низкому отпуску; образцы КМ закалке (охлаждение в масле); закалке и высокому отпуску. Изучалась микроструктура образцов на световом микроскопе «MeF-3» фирмы «Reichert» (Австрия). Для определения динамических свойств упрочненных образцов (сталь 60 ПП и КМ) использовался метод ударного нагружения надрезанных образцов в условиях изгиба. Испытания проводились на копре маятниковом ИО5003 при нормальной ($20 \pm 10^\circ\text{C}$) температуре и в соответствии с требованиями ГОСТ

9454-78. Испытания на абразивное изнашивание осуществлялись на машине ИМ-01 согласно ГОСТ 23.208-79.

Анализ полученных результатов показал, что применение метода высокоэнергетического импульсного нагружения в совокупности с термическим воздействием целесообразно для упрочнения рабочих органов почвообрабатывающих машин. Эффективность метода связана с возможностью выполнения поверхностного слоя из высокоуглеродистой стали, закалка которой приводит к повышению твердости и износостойкости, а слой сердцевины из пластичной (вязкой) стали придает изделию повышенную стойкость при ударных нагрузках. Использование технологии импульсного закалочного охлаждения жидкостью для сталей пониженной прокаливаемости позволяет достичь наноструктурированности рабочей поверхности, что приводит к повышению износостойкости. При этом реализуемая структура является слоистой, состоящей из поверхностных слоев высокой твердости и пластичной сердцевины. Такая структура способствует повышению ударной вязкости материала.

Литература

1. *Арзамасов Б.Н., Макаров В.И., Мухин Г.Г. и др.* Материаловедение. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 648 с.
2. *Шило И.Н., Бетенья Г.Ф.* Повышение работоспособности деталей рабочих органов сельскохозяйственных машин. Минск: Изд-во БГАТУ, 2010. 320 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© **В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина**

*Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь*

На сегодняшний день в Республике Беларусь функционирует свыше 140 промышленных предприятий, на базе которых имеется гальваническое производство, которое значительно увеличивает

нагрузку на окружающую среду, в первую очередь, в виду образования большого объема сточных вод.

Сточные воды гальванического производства можно разделить на две группы: отработанные концентрированные технологические растворы и промывные воды. Важнейшей проблемой очистки сточных вод гальванического производства является периодический залповый сброс отработанных растворов вместе с промывными водами, что приводит к нарушению работы очистных сооружений и значительному повышению концентраций тяжелых металлов на выходе из них.

Существуют различные направления переработки отработанных технологических растворов: извлечение металлов, регенерация, получение катализаторов, получение пигментов и пигментных паст. На сегодняшний день большое количество публикаций посвящено получению пигментов методом взаимной нейтрализации отработанных растворов электролитов и обезжиривания [1, 2].

В данной работе для исследования были отобраны отработанные растворы электролитов нанесения покрытий и растворы обезжиривания ПО «Минский тракторный завод»: отработанный электролит никелирования ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 280–320 г/л; H_3BO_3 35–40 г/л; NaCl 8–15 г/л; RADO-57M 3–6 г/л; RADO-2 2–3 г/л; RADO-11 0.5–1.0 г/л); отработанный электролит хромирования (CrO_3 125–250 г/л; Cr_2O_3 3–5 г/л; H_2SO_4 1.5–2.5 г/л); отработанный электролит цинкования (ZnCl_2 30–80 г/л; NH_4Cl 180–240 г/л; блескообразователь А 30–50 г/л; блескообразователь В 4–6 г/л); отработанный раствор обезжиривания (NaOH 5–15 г/л; Na_2CO_3 15–35 г/л; Na_3PO_4 15–35 г/л; ДХТИ-МТ 5–10 г/л) и ОАО «Экран» (г. Борисов): отработанный электролит никелирования (NiSO_4 120–140 г/л; H_3BO_3 20–30 г/л; NaCl 5–10 г/л; MgSO_4 10–30 г/л; Na_2SO_4 50–100 г/л); отработанный электролит хромирования (CrO_3 125–250 г/л; H_2SO_4 1.5–2.5 г/л); отработанный электролит кадмия (CdSO_4 30–60 г/л; Na_2SO_4 40–60 г/л; H_2SO_4 40–60 г/л); отработанный раствор обезжиривания (NaOH 20–40 г/л; Na_2CO_3 20–40 г/л; Na_3PO_4 20–40 г/л).

В каждом случае к отработанному электролиту добавлялся отработанный раствор обезжиривания до $\text{pH} = 7\text{--}10$. После разделения суспензии получили осадки различной цветовой гаммы,

которые высушивали в электрической печи при температуре 105°C. Информация о полученных пигментных материалах приведена в таблице. Цвета пигментов представлены согласно палитре Natural Color System, предложенной Скандинавским институтом цвета (Стокгольм, Швеция).

Таким образом, рекомендуется концентрированные сточные воды отводить отдельно от низко концентрированных промывных, а также производить взаимную нейтрализацию отработанных растворов электролитов и обезжиривания с получением пигментов.

Характеристика полученных пигментов

Наименование	Цвет пигмента	Выход пигмента, г / 1 л отработанного электролита
Никелевый пигмент: 1. ОАО «Экран» 2. ПО «МТЗ»	1) S 0530-G40Y 2) S 0530-G30Y	1) 33.0 2) 112.9
Хромовый пигмент: 1. ОАО «Экран» 2. ПО «МТЗ»	1) S 6030-Y10R 2) S 6030-Y	1) 60.0 2) 12.0
Кадмиевый пигмент ОАО «Экран»	S 1010-R50B	32.7
Цинковый пигмент ПО «МТЗ»	S 1020-G90Y	21.1

Литература

1. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. 352 с.
2. *Шелег В.К.* Переработка гальваноотходов. Витебск: Изд-во ВГТУ, 2004. 185 с.

НИЗКОКАЧЕСТВЕННЫЙ МОЛИБДЕНОВЫЙ КОНЦЕНТРАТ

© Е. Н. Стяжкина

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

Источником загрязнения окружающей среды при эксплуатации месторождений являются неиспользуемые твердые отходы (отвалы пустых пород и некондиционных руд, хвостохранилища) и сточные

воды. Твердые отходы образуются в результате вскрышных работ, предварительного и глубокого обогащения [1]. В последние десятилетия совершенствование процесса переработки молибденовых руд шло по пути создания безотходных или малоотходных технологий с максимально полным извлечением не только основных компонентов, но и сопутствующих в условиях частичного или полного водооборота. Проблемы комплексного использования минерального сырья, полной утилизации продуктов переработки (в том числе продуктов переработки полезных ископаемых), тесно связаны с охраной окружающей среды и разработкой комбинированных схем переработки [2]. В связи с этим актуальной задачей является разработка комплексной технологии переработки молибденового сырья с извлечением как основного полезного компонента, так и попутного.

Существующие в настоящее время классические (традиционные) приемы переработки молибденсодержащего сырья ориентированы в основном на богатое сырье. Бедные и труднообогатимые молибденовые руды почти не перерабатываются. В большинстве случаев получаемые черновые молибденовые концентраты, содержащие 2–12 % молибдена (извлечение 90–95 %), при дальнейшей доводке теряют большие количества молибдена.

В данной работе рассматривается комбинированная схема комплексной переработки низкокачественных молибденовых концентратов, включающая спекание с сульфатом натрия при температуре 1073–1223 К. Известно, что при спекании молибденового концентрата с обожженным природным известняком, карбонатом кальция и кристаллическим сульфатом натрия в газовую фазу переходит незначительное количество рения (менее 1 %). Кроме этого, при подшишковке сульфата натрия в количестве 120 и более весовых процентов по отношению к весу концентрата, рений практически полностью остается в спеке, связываясь в нелетучий перренат натрия. В сравнении с другими добавками (сода, карбонат кальция и др.) сульфат натрия менее агрессивный и более дешевый реагент. В результате спекания в системе образуются тио-, окситиосоединения молибдена и перренат натрия, которые хорошо растворяются в воде при выщелачивании спека. Рений извлекается экстракционными

и сорбционными методами.

Процессы жидкостной экстракции широко используются в заводской практике для извлечения рения из растворов различного состава. Более 50 % мирового производства первичного рения осуществляется с применением процессов жидкостной экстракции. В последние годы происходит вытеснение органических экстрагентов ионообменными смолами. Сорбция рения проводилась на слабоосновных смолах АН-22 и АН-18, элюирование осуществляли растворами аммиака. При упаривании аммиачных элюатов, путем последующей кристаллизации, получали черновой перренат аммония. Молибден количественно осаждается в виде трисульфида молибдена подкислением раствора серной кислоты 5–15 %.

Из оставшегося раствора кристаллизацией получается сульфат натрия, который возвращается на стадию спекание концентрата; кроме этого вода после очистки возвращается в процесс выщелачивания. Образовавшийся кек после процесса выщелачивания может применяться для изготовления строительных материалов. Возвращение в технологическую схему сульфата натрия и воды позволит не только увеличить экономические показатели, но и уменьшить загрязнение окружающей среды.

Литература

1. *Покалов Т.В.* Минеральное сырье. Молибден. Справочник. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. 44 с.
2. *Тихонов О.Н., Назаров Ю.П.* Теория и практика комплексной переработки полезных ископаемых в странах Азии, Африки и Латинской Америки. М.: Недра, 1989. 300 с.

СОВМЕЩЕНИЕ КИБЕРНЕТИЧЕСКИ ПОДОБНЫХ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО СОКРАЩЕНИЯ КАПИТАЛЬНЫХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ЗАТРАТ ПРИ РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

© Р. М. Хусаинов, А. Ф. Махоткин

*Казанский национальный исследовательский
технологический университет*

В химических технологиях достаточно часто имеют место двухфазные процессы массопередачи в системах газ-жидкость, жидкость-твердое, газ-твердое. Для осуществления таких процессов требуется соответствующая конструкция аппаратов. Из этих аппаратов в промышленности наиболее материалоемкими обычно являются аппараты очистки отходящих газов.

В ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на кафедре «Оборудование химических заводов» сформировалось научное направление по созданию совмещенных кибернетически подобных технологий. Для этого потребовалось создание нового класса массообменных аппаратов. При этом созданы аппараты не только для двухфазных систем, но и для трехфазных систем газ-жидкость-твердое.

Впервые термин «кибернетически подобные технологии» предложен академиком В.В. Кафаровым. При совмещении разных технологических процессов наиболее эффективно совмещение кибернетически подобных процессов, при этом подразумевается, что как в начале, так и в конце разных технологических процессов совпадают наименования веществ.

Например, в процессе вытеснения отработанных кислот после нитрации образуется раствор азотной кислоты, а на входе в установку для вытеснения отработанный кислоты подается вода. Процесс вытеснения отработанной кислоты из продукта является процессом экстракции и осуществляется в самостоятельных аппаратах. В то же время процесс очистки отходящих газов от паров азотной кислоты после нитрации (процесс абсорбции), осуществляется в принципиально других аппаратах.

Материалоемкость абсорберов обычно в десятки раз превышает материалоемкость экстракторов. Однако, в этих принципиально разных технологических процессах есть кибернетические подобию, которые заключаются в следующем:

- на входе подается вода;
- на выходе получается раствор азотной кислоты;
- процесс осуществляется в несколько ступеней с противотоком между ступенями;
- на каждой ступени осуществляются стадии смешения фаз и стадии разделения фаз.

Кибернетически подобные процессы открывают путь создания принципиально новых аппаратов, в которых эти процессы совмещены.

Следует отметить, что совмещение двух принципиально разных гетерогенных процессов неизбежно приводит к интенсификации каждого из совмещенных процессов. Главное же заключается в том, что один из совмещенных процессов протекает без капитальных и энергетических затрат.

Новый подход к интенсификации гетерогенных физико-химических процессов обеспечивает создание непрерывных технологий высокой производительности при минимуме капитальных и энергетических затрат. Не менее важным является и тот факт, что при этом на новой основе могут быть решены важнейшие экологические проблемы многих производств.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД УТИЛИЗАЦИИ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ НА ПРИМЕРЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРБЕНЗОЛА

© А. С. Чичкань

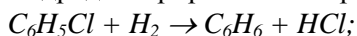
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

В настоящее время более половины оборота химической промышленности прямо или косвенно связано с участием хлора [1]. При производстве, переработке и использовании хлорорганических химических веществ образуются отходы, которые требуется

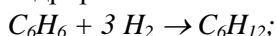
утилизировать или уничтожить [2]. Хлорсодержащие ароматические соединения являются опасными загрязнителями почвы, водоемов и атмосферы. Попадание хлорорганических веществ в организм может привести к поражению печени, почек, нервной системы. Для обезвреживания хлорорганических отходов применяются реагентные, окислительные, электрохимические и пиролитические методы, а также сжигание, химическая и плазмохимическая переработка, захоронение. Каталитическое гидродеchlorирование – альтернатива методу сжигания: в присутствии восстановителя (H_2) происходит гидрогенолиз C–Cl связей и образование новых C–H связей. В результате этого компоненты токсичных отходов превращаются в углеводороды и хлороводород. Полученные углеводороды могут быть использованы в качестве топлива, а хлороводород – для синтеза соляной кислоты, поэтому гидродеchlorирование является для промышленности перспективным методом переработки хлорорганических веществ.

В настоящей работе на примере гидродеchlorирования хлорбензола исследована активность кобальтсодержащих (Co/SiO_2) катализаторов. Катализаторы синтезированы методом пропитки силикагеля (SiO_2 , фракция 0.25–0.5) требуемым количеством нитрата кобальта. Были получены катализаторы: 1 % Co/SiO_2 , 5 % Co/SiO_2 и 10 % Co/SiO_2 . Исследование катализаторов проводили в проточном кварцевом реакторе с весами Мак-Бена. При проведении процесса гидродеchlorирования хлорбензола происходило несколько основных реакций:

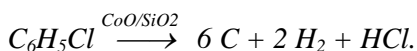
– гидродеchlorирование хлорбензола до бензола:



– гидрирование бензола до гексана:



– образование углерода (в виде углеродных нанотрубок) на поверхности катализатора:



Исследование возможности термического превращения хлорбензола показало, что при температурах 600–700°C конверсия хлорбензола находится в пределах 5%. Экспериментально установлено, что оксид кремния обладает некоторой активностью

в реакции гидродехлорирования хлорбензола, однако прирост углерода незначителен (5–7 %), а конверсия хлорбензола составляет около 30 %. В качестве активного компонента катализатора выбран кобальт, который обладает активностью в реакции гидродехлорирования и в процессе образования углерода. В работе показано, что добавление в реакцию водорода при некотором снижении скорости образования углеродных наноструктур приводит к увеличению стабильности катализатора. Прирост массы углерода на катализаторе проходит через максимум при увеличении содержания кобальта. Оптимальное содержание активного компонента в катализаторе – 5 % Co. При использовании катализатора 5 % Co/SiO₂ конверсия хлорбензола достигает 75 %.

Таким образом, в работе установлено влияние носителя и активного компонента катализатора Co/SiO₂ на процесс гидродехлорирования хлорбензола и показано, что в присутствии водорода в системе увеличивается конверсия хлорбензола и стабильность катализатора в образовании углерода.

Литература

1. *Занавескин Л.Н., Коноров О.А.* // Химическая промышленность. 2002. № 2. С. 3.
2. *Савельев А.Н.* // Химическая промышленность. 2006. № 2. С. 73.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК ДЛЯ ВНУТРЕННЕЙ ОБЛИЦОВКИ СТЕН

© А. И. Позняк

*Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь*

В настоящее время особое место в производстве строительных материалов, которые характеризуются высокой материало- и энергоемкостью, занимает разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий получения материалов, в том числе керамических плиток для внутренней облицовки стен.

Целью исследования является снижение материалоемкости керамических плиток, что достигнуто путем уменьшения толщины изделий за счет повышения их механической прочности на всех стадиях изготовления, включающих прессование полуфабриката, его сушку, ангобирование, глазурование и однократный обжиг. При этом необходимо обеспечить комплекс требуемых физико-химических и декоративно-эстетических характеристик готовой продукции. Изучена возможность армирования полуфабриката керамических плиток игольчатыми кристаллами волластонита и рубленым стекловолокном. Установлено, что при введении 0.5–1.0 мас. % стекловолокна в сырьевую композицию, включающую глину легкоплавкую «Лукомль» (РБ), глину огнеупорную ДНПК (Украина), доломит (РБ), гранитоидные отсеы (РБ) и песок кварцевый (РБ), механическая прочность изделий после прессования повышается на 30–33 %, а после сушки – на 45–46 % по сравнению с производственными образцами, обеспечивая достаточную прочность при последующем ангобировании и глазуровании плиток. Повышение прочности обусловлено армирующим действием стекловолокна, которое за счет небольшой насыпной плотности дисперсно распределяется в массе во время помола, сохраняя при этом длину волокон от 30 до 180 мкм. Волокна создают сеть и формируют армированную структуру необожженного изделия, что препятствует распространению трещин и разрушению полуфабриката изделий.

С целью повышения механической прочности плиток на стадии обжига установлена перспективность использования эффузивных магматических горных пород, в частности, базальта и туфа. Факторами, обуславливающими выбор вышеуказанных пород, являются их минералогический состав, представленный преимущественно клинопироксеном, и химический состав, способствующий образованию легкоплавких эвтектик при более низких температурах и обогащению расплава подвижными катионами щелочных металлов. Анализ физико-химических свойств образцов плиток позволил определить оптимальное количество базальта, составляющее 15 мас. %, введенное взамен гранитоидных отсеков, при котором обеспечивается активное спекание керамических масс и отмечается рост прочности

на 30–33 %. При введении туфа совместно с базальтом интенсифицирующее действие пород усиливается, что связано со значительным содержанием вулканического стекла в составе туфа. Установлено, что оптимальное соотношение пород – 1:1 при их суммарном содержании 15 мас. %. Определено, что введение базальта и туфа способствует образованию увеличенного количества жидкой фазы при спекании композиций, при этом изменяются ее реологические характеристики, в частности, снижается вязкость и повышается подвижность. По мере увеличения содержания базальта при термообработке наряду с анортитом, кварцем и гематитом диагностируется кристаллическая фаза – авгит $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$, относящийся к цепочечным клинопироксенам. Вероятно, это также способствует увеличению механической прочности при изгибе в обожженном состоянии за счет армирования структуры керамической основы облицовочной плитки. Кроме того, при обжиге за счет присутствия в базальте анальцима и вулканического стекла увеличивается общее количество цементирующей жидкой фазы, которая заполняет поровое пространство, повышая плотность готовых изделий. Разработанный состав керамической массы позволяет изготовить плитки уменьшенной от 7.5 до 5.5–5.0 мм толщины, снизить их материалоемкость на 10–16 %, что обеспечивает ресурсосбережение при изготовлении данного вида продукции.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ НЕПИЩЕВЫХ ОТХОДОВ

© **Е. Г. Шаполова, О. И. Ломовский**

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск*

В настоящее время все большее внимание уделяется переработке биовозобновляемых непищевых ресурсов: отходов пищевой

промышленности и сельскохозяйственного производства. Тенденция в мире такова, что их переработка в полезные продукты должна происходить с максимально возможной степенью эффективности и с минимальными затратами.

Ежегодное производство чая в России в 2014 г. должно составить около 150 тысяч тонн. При производстве рассыпных чаев отходов в виде чайной пыли и мелочи образуется около 10–15 тысяч тонн в год. Также отходами чайного производства можно считать огрубевшие чайные листья и стебли, что в значительной степени дополнительно увеличивает запасы данных отходов. Зеленый чай является наиболее важным источником флавоноидов, содержание которых может достигать 20 %. Как известно, флавоноиды обладают широким спектром физиологической активности: антиоксидантной, антивирусной, антибактериальной.

Отходов рисового производства в России образуется более 100 тысяч тонн в год. Рисовая шелуха является ценным возобновляемым источником аморфного диоксида кремния и может быть использована для получения кремнийсодержащих препаратов.

Полифенолы сосредоточены внутри клетки и изолированы от внешних физико-химических воздействий прочной клеточной стенкой. Необходимым условием получения биологически активных соединений из растительного сырья является разрушение клеточных стенок, что достигается при помощи механической обработки в мельницах-активаторах. В работе [1] продемонстрирована возможность получения комплексов кремния с полифенолами при твердофазной механохимической обработке аморфного диоксида кремния с флавоноидами в матрице зеленого чая.

SiO_2 в процессе механической активации с порошком зеленого чая исполняет роль не только абразивного вещества, разрушающего клеточные структуры, но и реагента, взаимодействующего с полифенолами посредством активных центров на его поверхности, которые образуются под действием механических нагрузок. Кроме того, механическая обработка способствует существенному отделению диоксида кремния от лигноцеллюлозной матрицы.

В случае использования рисовой шелухи в качестве источника диоксида кремния возможно применение непосредственно исходного растительного сырья или же выделение целевого компонента. Показано, что целесообразно использовать рисовую шелуху без предварительного обжига.

В результате механохимической обработки флавоноидов в составе отходов чайного производства с диоксидом кремния рисовой шелухи получены системы, при контакте которых с водой наблюдается увеличение выхода биологически активных мономерных форм кремния в 2 раза, выход флавоноидов увеличивается на 40 %.

Полученная механохимическим способом из отходов рисового, чайного производств кормовая добавка обладает комплексным действием: антиоксидантной активностью, содержит биологически активные соединения кремния с полифенолами, проявляет энтеросорбционные и антибактериальные свойства.

Твердофазная механохимическая технология переработки растительного сырья имеет ряд экономических и экологических преимуществ.

Литература

1. *Shapolova E.G., Lomovsky O.I. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2013. Vol. 39, № 7. P. 765.*

СЕКЦИЯ 3

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

МОДЕЛИРОВАНИЕ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРИДНЫХ СЛОЕВ НА УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ, СФОРМИРОВАННЫХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

© Д. Э. Дашеев, И. Н. Бадмаева, А. Е. Полуконова,
Н. Н. Смирнягина, А. С. Милонов

Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ

Слои боридов переходных металлов одновременно синтезировали и формировали на поверхности образцов, изготовленных в форме цилиндров с диаметром 15 мм и высотой 7 мм из углеродистых сталей Ст3, 20 и 45. Образцы готовили путем нанесения реакционных обмазок на предварительно подготовленную поверхность стали. В качестве исходных веществ использовали B_4C или аморфный бор, древесный уголь, оксид железа Fe_2O_3 . Обработку образцов проводили в течение 2–5 минут при мощности электронного пучка 150–300 Вт. Давление в вакуумной камере не превышало 2×10^{-3} Па.

Термодинамически показано, что синтез боридов в условиях высокого вакуума возможен при температурах 900–1000 К непосредственно на поверхности стальных образцов без оплавления поверхности. Было предложено использовать электронный пучок в качестве инициатора СВС процесса и теплового источника для электронно-лучевой наплавки СВС-продуктов.

Совокупность полученных результатов исследования строения сформированных слоев боридов переходных металлов свидетельствует об электронно-лучевом наплавочном характере формирования покрытий при одновременном СВС из реакционных обмазок.

В процессе наплавки СВС-продуктов наблюдается частичное оплавление поверхности в узкой зоне (5–7 мкм) с небольшим объемом расплава, при кристаллизации которого происходит формирование боридного слоя. Кристаллизация протекает в условиях небольшого объема расплава и приводит к формированию дендритоподобной структуры.

Применение защитного слоя аморфного оксида бора способствовало получению равновесного боридного слоя (рис. 1).

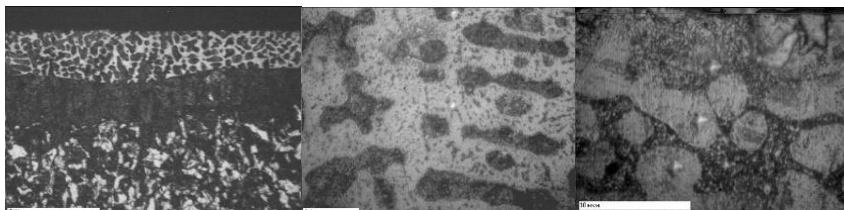


Рис. 1. Строение слоя $\text{Fe}_2\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3$ на Ст45.

Во всех слоях наблюдали эвтектики, имеющие микротвердость 650–700 HV. Округлые и вытяженные включения имели упорядоченное расположение в слое; их микротвердость в слоях: FeB (1100 МПа), $\text{Fe}_2\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3$ (1300 МПа). Микротвердость в слое достигает 2500–3000 МПа. Сформированные слои в своем составе содержат минимальное количество примесных фаз и обладают максимальными эксплуатационными свойствами, присущими боридам.

На рис. 2 представлены результаты сравнительной износостойкости поверхностей образцов из углеродистой стали Ст3, подвергнутых различным видам обработки.

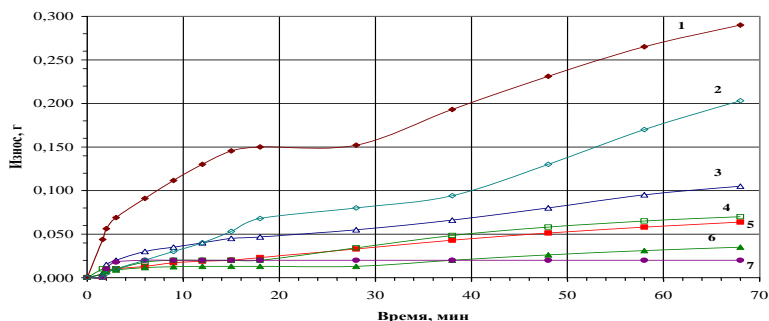


Рис. 2. Износ стали Ст3: 1 – исходный; 2 – электронно-лучевая обработка (ЭЛО); 3 – твердофазное борирование (ХТО); 4 – твердофазное борирование + ЭЛО; 5 – электронно-лучевое борирование; 6 – FeB ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{B} + \text{C}$), 7 – Fe_2B ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{B} + \text{C}$).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-08-31496-мол_a).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ И СЛАБЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ

© В. Ш. Алиев, С. Г. Бортников, И. А. Бадмаева,
А. К. Герасимова

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
г. Новосибирск*

Большинство современных неохлаждаемых приемников ИК-излучения – это микроболометрические матрицы (10^5 – 10^6 пикселей), расположенные в фокальной плоскости оптической системы [1]. Материал чувствительного слоя микроболометра должен обладать высоким температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) $\beta = (1/R)(\Delta R/\Delta T) \times 100\%$. Тонкие аморфные пленки VO_2 , у которых ТКС $\approx 3\%$ при комнатной температуре, обычно используются в качестве такого материала.

Нами исследованы свойства болометрической структуры на основе поликристаллической пленки VO_2 , выращенной на слюдяной подложке методом ионно-лучевого распыления-осаждения с ассистированием [2]. При нагреве пленки наблюдался резкий фазовый переход (ФП) полупроводник-металл с изменением сопротивления более чем в 10^2 (рис. 1, а). Измерения чувствительности структуры к ИК-излучению показали, что ТКС структуры в области ФП на порядок ($\approx 34\%$) превышает его

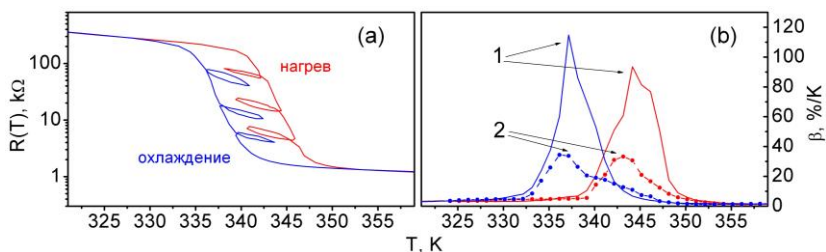


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления болометрической структуры $R(T)$ с малыми петлями гистерезиса (а); значения ТКС вблизи ФППМ:

- 1 – полученные путем дифференцирования зависимости $R(T)$,
- 2 – рассчитанные из эксперимента (б).

значение при комнатной температуре (рис. 1, *b*). Вместе с этим, сопротивление структуры в 25 раз ниже, и можно ожидать, что тепловые шумы структуры окажутся значительно меньше.

Способность детектора обнаруживать слабые сигналы характеризуется его чувствительностью и уровнем собственных шумов или соотношением отношений сигнал-шум на входе SNR_{in} и выходе SNR_{out} . Нами проведены исследования стохастического резонанса в условиях, когда добавление шума к полезному сигналу приводит к $SNR_{in} < SNR_{out}$, в микроструктурах на основе поликристаллических пленок VO_2 , выращенных на сапфировых и $Si(100)/SiO_2$ подложках [3].

В режиме стохастического резонанса на частоте сигнала 100 Гц отношение SNR_{out}/SNR_{in} достигало 87 для микроструктур на сапфировой подложке и 250 – на Si/SiO_2 (рис. 2). В нелинейной системе с пленкой VO_2 на подложке Si/SiO_2 наблюдалось усиление сигнала по амплитуде в 1.6 раза. Поведение зависимостей отношения сигнал-шум на входе и выходе системы от мощности шума для пленок на сапфировых и Si/SiO_2 подложках было качественно сходным.

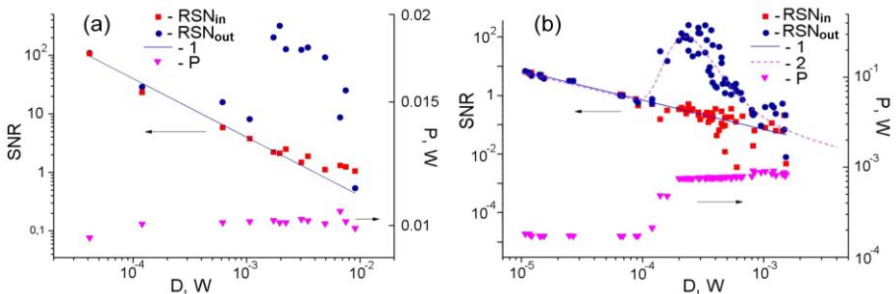


Рис. 2. Зависимости SNR_{in} и SNR_{out} для пленки VO_2 на сапфировой (а) и $Si(100)/SiO_2$ (b) подложках.

Литература

1. Cole B.E., Higashi R.E., Wood R.A. // Proc. IEEE. 1998. Vol. 86. P. 1679.
2. Aliev V.Sh., Bortnikov S.G., Dem'yanenko M.A. // Tech. Phys. Lett. 2012. Vol. 38. P. 965.
3. Lee Ch.-Ch. et al. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 308–309. P. 74.

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОСТРУКТУР NiO / InP В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМА ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ

© **Н. Н. Третьяков, Б. В. Сладкопевцев, С. В. Мироненко,
В. А. Щедрина, А. А. Самсонов, Е. В. Томина, И. Я. Миттова**
Воронежский государственный университет

Целью данной работы явилось выявление закономерностей изменения морфологии поверхности гетероструктур NiO / InP в зависимости от температуры и времени термического оксидирования.

В эксперименте использовали полированные пластины фосфида индия марки ФИЭ-1А, легированного оловом, ориентации [100] с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, *n*-типа проводимости, обработанные полирующим травителем состава: H₂SO₄ (ХЧ ГОСТ-4204-77, 92.80 %) : H₂O₂ (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56 %) : H₂O = 2 : 1 : 1 в течение 10 минут и многократно промытые в бидистиллированной воде.

Слой оксида никеля наносили реактивным магнетронным распылением никелевой мишени (чистота никеля 99.35 %) на модернизированной установке УВН-2М в кислородно-аргоновой атмосфере. Расстояние от мишени до подложки составляло 10 см.

Контроль толщины нанесенных слоев и пленок, выращенных термооксидированием образцов, проводили на одноволновом лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 с длиной волны 632.8 нм. Измерения осуществлялись в четырех зонах, расчет толщины пленок проводился по специализированной компьютерной программе. Толщина напыленных слоев составляла 30 ± 1 нм.

Данные сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) для неоксидированных структур NiO / InP (рис. 1) показали достаточно гладкую поверхность слоя нанесенного хемостимулятора с перепадом высоты рельефа не более 10 нм. В отдельных случаях заметно повторение морфологии поверхности исходной подложки в виде полос и микроцарапин, оставшихся после механической полировки и последующей обработки полирующими травителями полупроводниковой пластины InP.

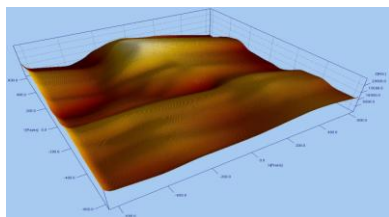


Рис. 1. 3D-изображение поверхности InP с магнетронно нанесенным NiO (использована программа SPIP – Scanning Probe Image Processor, область сканирования 5•5 мкм).

Максимальный рельеф поверхности пленок обнаружен после 30 минут оксидирования при температуре 500°C (рис. 2, *а*). Размер отдельных кристаллитов составляет ~70 нм для NiO/InP. При дальнейшем оксидировании морфология поверхности постепенно выглаживается к 45 минутам с практическим выравниванием к 60 минутам (размер кристаллитов ~ 30 нм) (рис. 2, *б*).

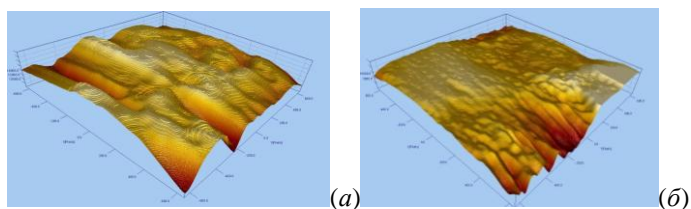


Рис. 2. 3D-изображения поверхности InP с магнетронно нанесенным V₂O₅ после термооксидирования при 500°C в течение 30 минут (*а*) и 60 минут (*б*) (использована программа SPIP – Scanning Probe Image Processor, область сканирования 5•5 мкм).

Динамика изменения для температуры 530°C аналогична. При 560°C сглаживание происходит за 30 минут, а при более длительном оксидировании заметна деградация поверхности: появляются поры, структура начинает напоминать «апельсиновую» корку.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы (проект № 673) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

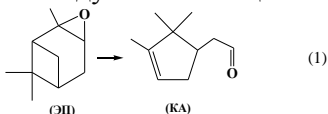
ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ КАРКАСОВ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

© А. А. Абель¹, В. Н. Панченко¹, А. Б. Аюпов¹
С. Х. Джунг², М. Н. Тимофеева¹

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

² *Кьёнгпоок национальный университет, г. Тэгу, Корея*

В последние годы пористые металл-органические координационные полимеры (МОКП) привлекают значительное внимание исследователей благодаря своим уникальным текстурным и физико-химическим свойствам, которые можно изменять в широких пределах благодаря варьированию как органических, так и неорганических частей каркаса. МОКП, содержащие каркасообразующие ионы металла (Al, Cr, Fe и др.), имеют льюисовские кислотные центры, что позволяет применять их в кислотном катализе, например, в реакции изомеризации эпоксида α -пинена (ЭП) в камфоленовый альдегид (КА), широко используемый для синтеза душистых веществ:



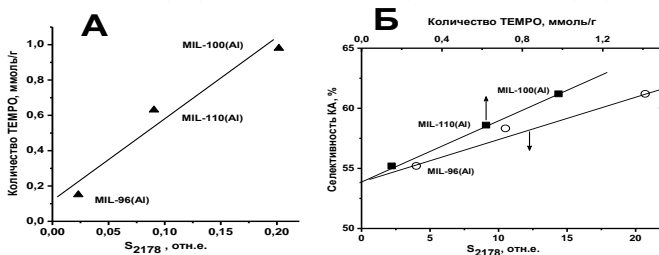
Хорошо известно, что максимальный выход КА достигается в присутствии систем $ZnCl_2$, на цеолитах Al-MSU-S_{FAU} (Si/Al 70) и Ti-BEA, имеющих ЛКЦ. В настоящее время в литературе отсутствуют сведения о зависимости выхода КА от льюисовской кислотности МОКП.

Традиционно для исследования льюисовской кислотности различных катализаторов используют метод ИК-спектроскопии путем адсорбции на них молекулярных зондов, таких как СО и пиридина. Однако анализ полученных данных очень часто затруднен из-за наложения полос от органических фрагментов каркаса на полосы от образующихся комплексов между молекулой-зондом и ЛКЦ. В связи с этим основными задачами настоящей работы были (а) поиск новых молекул-зондов, (б) разработка новых

спектральных методов для анализа ЛКЦ и (е) установление зависимости выхода КА от льюисовской кислотности МОКП.

Нами методом ИК-спектроскопии с использованием бензонитрила в качестве молекулы-зонда и методом спинового зонда с использованием в качестве молекулы-зонда нитроксильного радикала ТЕМРО исследована льюисовская кислотность металл-органических координационных каркасов MIL-96 (Al), MIL-110 (Al) и MIL-100 (Al), образованных ионами алюминия и трикарбоксилатным линкером. Установлено, что данные, полученные этими методами, согласуются между собой (рис., А). Количество льюисовских кислотных центров снижается в ряду:

MIL-100 (Al) > MIL-110 (Al) > MIL-96 (Al).



Зависимость интегральной интенсивности полосы 2178 см^{-1} от количества адсорбированного ТЕМРО (А); корреляции между селективностью КА и интегральной интенсивностью полосы 2178 см^{-1} и количеством адсорбированного ТЕМРО (Б).

Количество ЛКЦ для MIL-100 (Al), определенное методом ЭПР, равно 0.98 ммоль/г . Это ниже величины, определенной с использованием СО в качестве молекулы-зонда ($\sim 1.7 \pm 0.2\text{ ммоль/г}$) [1], что может быть объяснено различием размеров молекул-зондов.

Показано, что скорость реакции и селективность реакции по КА линейно зависят от количества ЛКЦ (рис., Б). Наибольшую активность и селективность имеет MIL-100 (Al), что, вероятно, связано не только с большим количеством ЛКЦ, но и уникальной структурой МОКП.

Литература

1. Volkringer C., Leclerc H., Lavalley J.-C. et al. // J. Phys. Chem. C, 2012. Vol. 116. P. 5710.

ГИДРОГЕОХИМИЯ СЕРОВОДОРОДНЫХ ЛЕЧЕБНЫХ ВОД ТУВЫ

© **А. О. Аракчаа**¹, **Е. С. Кашкак**², **К. Д. Аракчаа**³

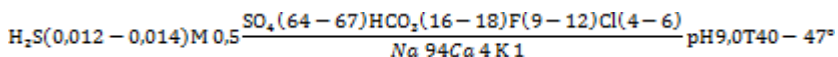
¹ *Тувинский государственный университет, г. Кызыл*

² *Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ*

³ *Научно-исследовательский институт медико-социальных проблем
и управления Республики Тыва, г. Кызыл*

Республика Тыва обладает многообразными природными водными лечебными ресурсами – от ультрапресных аржаанов до крепких рассолов минеральных озер [1]. Сероводородные лечебные воды Тувы представлены тремя группами: термальными и холодными аржаанами (лечебными подземными источниками), а также солеными и грязевыми озерами. Наиболее известными термальными сероводородными источниками являются аржааны Уш-Белдир и Тарыс; к холодным сероводородным водам относятся, например, аржааны Уру, Терехольские (Бойяй и Бош-Тей), вода скважины № 35 (Усть-Элегест). К сероводородным также принадлежат рапа и грязи минеральных озер центральной и южной частей Тувы.

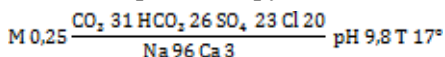
Аржаан Тарыс относится к азотным термам, находится на юго-востоке Тувы в отрогах Прихубсугульского нагорья и связан с крупным разломом, протягивающимся с севера на юг. На месторождении зафиксировано около 30 выходов с температурой от 10 до 47°C. Для горячих гидротерм (40–47°C) характерен сульфатный натриевый состав, формула Курлова имеет вид:



Содержание растворенного сероводорода в Тарысских термальных водах составляет 12–14 мг/дм³. В слабощелочной и щелочной средах практически весь растворенный сероводород, представляющий собой слабую кислоту, находится в диссоциированной форме, в виде гидросульфид-иона. Воды источников Тарыс обогащены также растворенным кремнеземом (84–106 мг/дм³ H₄SiO₄) и фтором (до 15.1 мг/дм³). Таким образом, по наличию специфических компонентов Тарысские термальные воды можно характеризовать как гидросульфидные, фторидные,

кремнистые [2]. Радиологическая обстановка на территории аржаана Тарыс – нормальная: величина жесткого гамма-излучения колеблется в пределах 9–23 мкР/час, объемная активность радона в водах источников не превышает $3.7 \cdot 10^{-2}$ кБк/дм³. Местное население лечит здесь в основном болезни опорно-двигательного аппарата и кожные заболевания.

Аржаан Уру, издревле используемый коренным населением Тувы в лечебных целях, в настоящее время находится на территории Саяно-Шушенского биосферного заповедника. Впервые обследован Е.В. Пиннекером в 1966–1967 гг. Им отмечено высокое содержание кремнекислоты (0.075 г/дм³). На аржаане имеется два выхода, это слабоминерализованные источники с запахом сероводорода. Температура при обследовании в августе 2013 года составляла 10–18°С. По макрохимическому составу воды источников аржаана Уру относятся к щелочным содовым¹:



По предварительному полуколичественному анализу содержание суммы сульфидов колеблется в пределах 0.3–0.5 мг/дм³. Радиологическая обстановка на территории аржаана Уру нормальная: величина жесткого гамма-излучения колеблется в пределах 15–16 мкР/час, объемная активность радона в водах источников не превышает $3.7 \cdot 10^{-2}$ кБк/дм³. Местное население Тувы на аржаане Уру лечит в основном болезни опорно-двигательного аппарата (душ) и почек (подогретые ванны). Имеются сведения о вылечивании бесплодия у женщин.

Таким образом, Республика Тыва обладает значительным потенциалом сероводородных лечебных вод, которые используются местным населением для лечебных целей в основном стихийно.

Литература

1. *Пиннекер Е.В.* Минеральные воды Тувы. Кызыл, 1968. 106 с.
2. *Шпейзер Г.М., Аракчаа К.Д., Кужугет К.С. и др.* Исследования по комплексной оценке гидроминеральных ресурсов Тувинской АССР. Отчет по х/д работе. Кызыл, 1989. С. 49.

¹ Анализ выполнен в НОЦ «Вода» ИПР НИ ТПУ, рук. к.г.-м.н. Копылова Ю.Г.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПЕСТИЦИДАМИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

© А. А. Бедзай¹, О. Н. Щербина², Б. М. Мыхаличко², И. А. Щербина³

¹ *Львовский национальный медицинский университет
имени Данила Галицкого*

² *Львовский государственный университет
безопасности жизнедеятельности*

³ *Управление здравоохранения, г. Львов, Украина*

В токсикологическом отношении пестициды являются биологически активными веществами и могут действовать неблагоприятно не только на вредных насекомых, сорняки и грызунов, но оказывают вредное влияние на полезных насекомых, домашних животных и человека. Широкое использование пестицидов влияет и на загрязнение внешней среды и часто создает токсико-неблагоприятные ситуации.

В настоящее время при анализе пестицидов (с целью их очистки и разделения) широко используются хроматографические методы, среди них – газовая хроматография. Количество пестицидов органической природы очень велико. Особое значение имеют пестициды, относящиеся к производным карбаминовой кислоты и, в частности, карбарил (севин). Карбарил – 1-нафтил-N-метил-карбамат (более известный как севин) выпускается в виде 50–80 % смачивающихся порошков, дустов и гранул, плохо растворимый в воде, но хорошо растворимый в органических растворителях. Применяется как высокоэффективный инсектицид для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур и деревьев.

Нами разработана методика газохроматографического анализа карбарила. Условия хроматографирования: хроматограф *Цвет-304*, пламенно-ионизационный детектор, колонка с внутренним диаметром 3 мм, длиной 180 см, неподвижная фаза 3 % OV-17, температура колонки 150°C, испарителя 190°C, газ-носитель азот (скорость 70 дм³/мин), скорость воздуха 300 дм³/мин, скорость водорода 30 дм³/мин. Установлено, что время удерживания составляет 16 мин. Разработанная методика пригодна для определения карбарила в растворах и в воздухе.

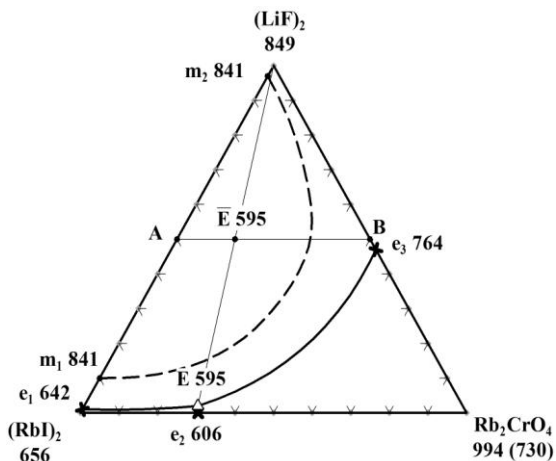
ПОИСК ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ НИЗКОПЛАВКОЙ ЭВТЕКТИКИ В СТАБИЛЬНОМ ТРЕУГОЛЬНИКЕ $\text{LiF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li, Rb} \parallel \text{F, I, CrO}_4$

© А. В. Бурчаков, И. М. Кондратюк, Е. М. Бехтерева
Самарский государственный технический университет

При исследовании многокомпонентных солевых систем, между компонентами которых протекают химические реакции, возникает сложность изучения фазовых и химических превращений. Для этих целей используется конверсионный метод, в основе которого лежит выявление стабильных и нестабильных симплексов системы и разбиение системы на более простые элементы [1].

Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Li, Rb} \parallel \text{F, I, CrO}_4$ геометрически представляет собой треугольную призму, в вершинах которой расположены индивидуальные компоненты системы. Тройные и двойные взаимные системы меньшей мерности, входящие в систему, ранее экспериментально изучены [2–5]. Между компонентами системы протекают реакции ионного обмена, поэтому на основании термодинамического расчета реакций для точек полной конверсии было проведено разбиение системы на стабильные симплексы: стабильные треугольники и стабильные тетраэдры, которые можно исследовать в отдельности.

Один из стабильных треугольников, являющихся секущим элементом системы – трехкомпонентная система $\text{LiF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$, которая впервые экспериментально исследована в настоящей работе (см. рис.) методом дифференциально-термического анализа [6] с применением проекционно-термографического метода [7]. В системе образуется тройная эвтектика $E 595$ (эквивалентный состав: 2 % LiF , 68.6 % RbF , 29.4 % Rb_2CrO_4). Также внутри системы, как и на стороне LiF-RbI , наблюдается область ограниченной растворимости жидких фаз выше поверхности ликвидуса системы (на рисунке нанесена пунктирной линией), которая обнаруживается визуально и по форме ликвидуса.



Треугольник составов системы LiF–RbI–Rb₂CrO₄ (в эквив. %).

Литература

1. Посыпайко В.И., Васина Н.А., Грызлова Е.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 23, № 5. С. 1191.
2. Дворянова Е.М. Физико-химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и иодидов щелочных металлов. Дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2008. 163 с.
3. Бурчаков А.В., Бехтерева Е.М., Кондратюк И.М. // XIV Межд. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013). Санкт-Петербург, Россия, 23–28 сентября 2013 г. Сб. трудов. СПб., 2013. С. 120.
4. Бурчаков А.В., Бехтерева Е.М., Кондратюк И.М. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1511.
5. Саламаткина А.А., Бехтерева Е.М. // Тез. докл. XXXVIII Самарской областной студенческой науч. конф. 10–20 апреля 2012 г. Ч. I, Самара, 2012. С. 208.
6. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
7. Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77, № 1372–77.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА ПО ОТНОШЕНИЮ К БЛАГОРОДНЫМ МЕТАЛЛАМ

© **И. Е. Елаева, Т. А. Бабенко, Е. М. Узлова**
Иркутский государственный университет

Создание на основе каталитических процессов крупнотоннажных производств технически ценных органических и неорганических соединений, предназначенных для дожигания выхлопных газов автомобилей, значительно увеличило мировой спрос на благородные металлы (БМ). Это привело к тому, что содержание, например, палладия в воздухе вблизи магистралей значительно возросло. Отмечена повышенная чувствительность к элементу: до 17 % аллергических тестов дают на него положительную реакцию. Поэтому возникающие экологические проблемы и увеличивающийся спрос на БМ требуют разработки высокоэффективных способов извлечения и контроля за их содержанием в промышленных объектах и окружающей среде. Эффективным способом выделения и концентрирования БМ в различных объектах является использование комплексообразующих сорбентов. Целью работы явилось исследование сорбционных характеристик комплексообразующих сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с метилен-бис-акриламидом по отношению к хлоридным комплексам палладия и платины.

В статических условиях изучено влияние природы и концентрации кислот на характер извлечения БМ в интервале концентраций 0.001–6 М. Данными ИК- и КР спектроскопии подтвержден характер взаимодействия. Время установления равновесия для палладия и платины составляет 15 мин при времени полусорбции 5–9 мин, соответственно. Сорбционная емкость для 1 М растворов кислот составляет для платины 468, палладия – 450 мг/г, коэффициенты распределения – $8 \cdot 10^4$ для платины и $2.3 \cdot 10^5$ – палладия. К качеству элюента предлагается раствор тиомочевины. Сополимер не теряет своей сорбционной активности, возможно его многократное использование.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ БОРИДНОГО ПОКРЫТИЯ

© В. Н. Корнопольцев^{1,2}, А. К. Субанакон¹

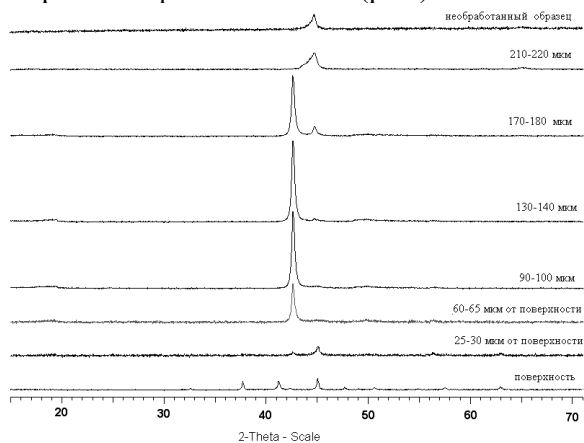
¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

² Алтайский государственный технический университет им. Ползунова, г. Барнаул

Боридные покрытия благодаря высокой твердости используются для получения на железоуглеродистых сплавах износостойких покрытий. Как правило, образующиеся при борировании диффузионные слои состоят из боридов железа FeB с микротвердостью 20–23 ГПа и Fe₂B с микротвердостью 14–18 ГПа. Для увеличения пластичности и обрабатываемости боридных покрытий широкое развитие получило совместное насыщение поверхности сталей бором и медью или ее соединениями [1].

Работа посвящена исследованию боридного покрытия, полученного процессом боробронзирования, методом послойного рентгенофазового анализа.

Для установления состава фаз на различных глубинах с обработанной поверхности образца удалялось 30–40 мкм и проводился рентгенофазовый анализ (рис.).



Рентгенограммы боридного покрытия на разных глубинах (дифрактометр D8 Advance Bruker AXS, CuK_α-излучение).

Установлено, что введение бронзы в состав для борирования определяет структуру получаемых покрытий. Наличие на поверхности следов железомедного сплава подтверждает образование в период химико-термической обработки слоя «жидкометаллической фазы». Он представляет собой тонкий (до 10–15 мкм) поверхностный слой низкой микротвердости, содержащий композицию из боридов железа в двух фазах, растворенных в железомедном сплаве.

Совпадение рефлексов на дифрактограмме боридов железа и железомедного сплава позволяет говорить о близости размеров их элементарных кристаллических ячеек. В этих условиях медь может оказывать каталитическое влияние на синтез боридов железа. В сочетании с уменьшением энергии смешивания (диффузии) увеличивается интенсивность транспортировки бора в основу обрабатываемого металла. Кроме того, медь может способствовать более интенсивному вытеснению углерода из приповерхностной зоны, создавая вакансии в кристаллической решетке железа для более благоприятной диффузии бора. При этом по мере увеличения расстояния от поверхности слой имеет структуру с превалирующим наличием низшего борида, что является более предпочтительным из-за снижения перепада напряжения в слое, характерного для двухфазного покрытия. Наличие только одного рефлекса низшего борида железа в середине слоя может объясняться его текстурированием, т.к. боридная фаза состоит из параллельно расположенных и плотноупакованных кристаллов, что вполне соответствует структуре боридного покрытия и образованию игольчато-дендритного рисунка с перпендикулярным расположением дендритов относительно плоскости поверхности стального образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-98041-р-сибирь-а).

Литература

1. Ворошин Л.Г., Абачарев М.М., Хусид Б.М. Кавитационостойкие покрытия на железоуглеродистых сплавах. М.: Наука и техника, 1987. 248 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ

© Л. Н. Корсун, Н. С. Чебунина

Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

Рассмотрена возможность применения метода инверсионной вольтамперометрии для количественного определения водорастворимых витаминов (витамина С и витамина В) в лекарственных препаратах.

Электроактивность витамина С обусловлена наличием в его структуре ендиольной группы. В процессе электролиза витамин С накапливается на электроде в виде продукта восстановления, и при развертке потенциала в сторону положительных значений регистрируется анодный ток окисления полученного продукта.

В оптимальных условиях (фоновый электролит, скорость и интервал развертки, время накопления, поляризирующее напряжение) были получены вольтамперограммы различных форм лекарственных препаратов витамина С: растворов для инъекций, таблеток и драже.

Наиболее четкие пики зарегистрированы в пробах – растворах для инъекций. Пробы драже имеют более сглаженный пик. Для проб таблеток не удалось зафиксировать четкую вольтамперограмму. Такое различие можно объяснить, по-видимому, влиянием матрицы. В данном случае в матрицу таблеток входят глюкоза, сахароза, вкусовые ароматизаторы и т.д, содержащие различные функциональные группы, обуславливающие электроактивность этих соединений, что приводит к их мешающему влиянию на вольтамперометрическое определение аскорбиновой кислоты.

Структура витамина В₂ – рибофлавина позволила предположить, что он электрохимически активен и должен восстанавливаться до моно- и дигидрорибофлавина.

Отработка методики и ее метрологическая оценка проводились на субстанции витамина В₂.

Для оценки правильности результатов вольтамперометрического определения витамина С использовали метод добавок, а витамина В₂ – метод добавок в сочетании с методом разбавления.

Сравнение доверительных интервалов и нормативов контроля для методик определения витамина С и рибофлавина показало более широкие интервальные характеристики для рибофлавина. Это не противоречит зависимости погрешности определения от содержания вещества, наблюдаемой в большинстве случаев. Потребность организма в рибофлавине гораздо меньше, чем в аскорбиновой кислоте (2–2.5 мг/день против 70–100 мг/день). В связи с этим содержание рибофлавина в препаратах примерно в 2 раза меньше, чем витамина С, что и учитывалось нами при выборе рабочих концентраций.

В результате проведенного исследования:

1. Установлены рабочие условия вольтамперометрического определения витамина С и витамина В₂.
2. По 3σ критерию определены пределы обнаружения аскорбиновой кислоты и витамина В₂ – 0.015 мг/л и 0.026 мг/л, соответственно.
3. Проведен контроль характеристик погрешности разработанных методик с помощью метода добавок и метода разбавления. Показано отсутствие систематической погрешности, установлены характеристики погрешности. Среднее квадратичное отклонение для методики определения витамина С – 7.26 %, витамина В₂ – 13.64 %.
4. Назначены нормативы оперативного контроля сходимости, воспроизводимости и точности определения витаминов методом инверсионной вольтамперометрии:

для витамина С

- норматив контроля сходимости: $d = 13.40 \% (0.13 \cdot x)$;
- норматив контроля воспроизводимости: $D = 20.10 \% (0.20 \cdot x)$;
- норматив контроля точности: $K = 11.95 \%$ (внутрилабораторный), $K = 14.23 \%$ (внешнелабораторный);

для витамина В₂

- норматив контроля сходимости: $d = 25.19 \%$;
- норматив контроля воспроизводимости: $D = 37.77 \%$;
- норматив контроля точности: $K = 22.46 \%$ (внутрилабораторный), $K = 26.73 \%$ (внешнелабораторный).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ КРЕОЗОТА

© **А. А. Кошелева**¹, **Б. Б. Дамдинов**^{1,2}

¹ *Институт физического материаловедения СО РАН*

² *Бурятский государственный университет*

г. Улан-Удэ

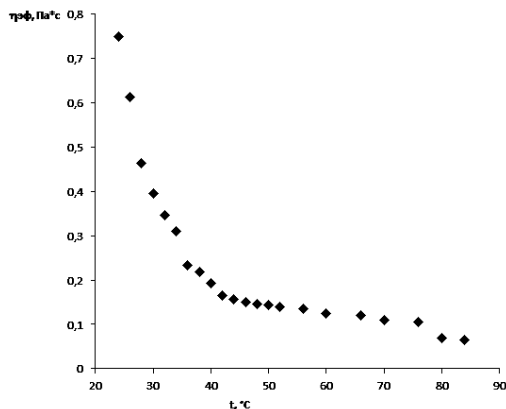
Креозот предназначен для защиты древесины от разрушающих грибов и бактерий, от атмосферных воздействий при наружных работах, в частности, для пропитки деревянных шпал, брусьев и матч на шпалопропиточных и матчпропиточных заводах, а также опор для линий электропередач и электросвязи.

Эффективность пропитывания различных материалов зависит от реологических свойств пропиточных жидкостей. Как известно, вязкость жидкости уменьшается с увеличением температуры [1].

В настоящей работе исследована зависимость вязкости креозота от температуры с помощью акустического резонансного метода при частоте 74 кГц [2]. Были определены действительный G' и мнимый G'' модули сдвига креозота. Эффективную вязкость креозота рассчитывали по формуле [2]:

$$\eta_{эф} = (G'^2 + G''^2) / 2\pi f_0 G'' \quad (1).$$

Найденная зависимость представлена на рисунке.



Зависимость вязкости креозота от температуры.

Полученные результаты позволяют установить оптимальные температуры креозота для эффективного его использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-02-98012-р_сибирь_а) и гранта Бурятского государственного университета.

Литература

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука. Ленинградское отделение, 1975. 592 с.
2. Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Дамдинов Б.Б. Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. 190 с.

ОСОБЕННОСТИ СВС ПРОЦЕССА И ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ СВС ПРОДУКТОВ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МОЩНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ В ВАКУУМЕ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

© А. С. Милонов, Д. Э. Дашеев, Н. Н. Смирнягина

Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ

В настоящей работе рассмотрены особенности электронно-лучевой наплавки продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) боридов переходных металлов на поверхности углеродистых сталей в вакууме (табл.).

Исследования проводили на образцах диаметром 15 мм и высотой 7 мм, выполненных из углеродистых сталей Ст20 и У8А. Использовали реакционные обмазки, в состав которых входили стехиометрические смеси оксидов переходного металла, бора/карбида бора, углерода (березовый уголь) и органическое связующее в соотношении 1 : 1 по объему. Кроме того, применяли защитные обмазки на основе оксида бора В₂О₃. В качестве органического связующего использовали раствор 1 : 10 клея БФ-6 в ацетоне. Электронно-лучевую обработку образцов проводили

в течение 2–5 минут при мощности электронного пучка 150–300 Вт. Давление в вакуумной камере не превышало 2×10^{-3} Па.

**Некоторые физико-химические параметры
электронно-лучевой наплавки при формировании слоев
боридов переходных металлов при $U=20$ кэВ**

Показатель	TiB ₂	ZrB ₂	VB ₂	V ₃ B ₄	VB
Толщина реакционной обмазки, км	235	67	44.8	68.4	78.6
Глубина проникновения <i>e</i> -пучка, <i>h</i> ₀ , мкм	3.3	2.83	3.50	3.27	3.24
Толщина слоя, мкм	300	120	100	150	100
Толщина бориды, <i>h</i> _б , мкм	121.4	33.0	13.1	24.0	33.5
Время протекания СВС-процесса, с	117.5	33.5	22.4	34.2	39.3

В результате проникновения электронного пучка с энергией 20 кэВ на глубину 2.8–3.5 мкм в реакционные смеси, содержащие MeO₂, В, С, начинается процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавкого бориды. СВС процесс протекает с большими скоростями (2 мкм/с), сопровождается ярким свечением фронта реакции, за которым образуются продукты взаимодействия. Поскольку теплового эффекта реакции образования бориды недостаточно для оплавления СВС продуктов, то получается порошкообразная смесь, которую можно либо использовать по прямому назначению, либо в дальнейшем ее нагреве получать покрытие. В процессе наплавки СВС продуктов наблюдается частичное оплавление поверхности в узкой зоне (5–7 мкм) с небольшим объемом расплава (5–10 мм³), при кристаллизации которого происходит формирование боридного слоя. Кристаллизация оплавленной зоны начинается сразу после прекращения воздействия электронным пучком, происходит в условиях небольшого объема расплава и приводит к формированию дендритоподобной структуры. Характер растворимости переходных металлов в жидком расплаве и твердых фазах (α - и γ -Fe) металлической основы определяет процесс кристаллизации покрытия.

Рентгенографически установлено, что в боридном слое на стали У8А наблюдается преобладание карбидных фаз (цементита). Это

можно объяснить только отклонением от стехиометрии при испарении промежуточного оксида бора. Применение защитного слоя аморфного оксида B_2O_3 (1:1 по объему реакционная обмазка:обмазка на основе B_2O_3) позволило сформировать более равномерные боридные слои. Обнаружено, что масса кристаллических фаз в образцах составляет 92.3 %, а аморфных фаз – 7.7 %, при этом размеры кристаллитов варьируются от 15 до 70 нм.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-08-98036-р_сибирь_а).

ПРОГНОЗИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Na, K || CO₃, HCO₃, F–H₂O ПРИ 50°C

© И. Низомов, Л. Солиев

*Таджикский государственный педагогический
университет им. С. Айни, г. Душанбе, Таджикистан*

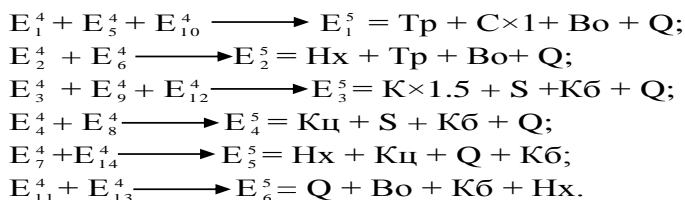
Знание состояния фазовых равновесий в системе Na, K || CO₃, HCO₃, F–H₂O представляет интерес для выяснения закономерностей, определяющих оптимальные условия переработки природного и технического (отходы производства) минерального сырья, содержащего карбонаты, гидрокарбонаты, фториды натрия и калия. Однако исследование многокомпонентных систем связано с такими трудностями, как идентификация равновесных твердых фаз, невозможность изображения этих систем с помощью геометрических фигур реального трехмерного пространства, существенные затраты материальных ресурсов и времени.

Значительную информацию о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах можно получить путем прогнозирования их методом трансляции [1], основанном на топологических свойствах геометрических образов частных и общей систем и их совместимости в одной диаграмме [2]. Ранее [3, 4] система Na, K || CO₃, HCO₃, F–H₂O нами была изучена методом трансляции при 0 и 25°C.

Сведения о состоянии фазовых равновесий исследуемой пятикомпонентной системы при 50°C в литературе отсутствуют, а для составляющих ее четырехкомпонентных систем – неполные [5, 6]. Известно лишь, что с повышением температуры от 25 до 50°C кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{K}_2\text{CO}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ теряют часть кристаллизационной воды и превращаются в моногидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ и безводный $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{K}_2\text{CO}_3$.

Исследуемая пятикомпонентная система включает следующие четырехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--NaF--H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--KHCO}_3\text{--KF--H}_2\text{O}$; $\text{Na, K} \parallel \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{--H}_2\text{O}$; $\text{Na, K} \parallel \text{CO}_3, \text{F--H}_2\text{O}$ и $\text{Na, K} \parallel \text{HCO}_3, \text{F--H}_2\text{O}$. Приняты следующие обозначения равновесных твердых фаз: Нх – нахколит NaHCO_3 ; Кц – калицитинит KHCO_3 ; С×10 – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$; Тр – трона $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{NaHCO}_3 \times 2 \text{H}_2\text{O}$; Q – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{K}_2\text{CO}_3$; К×1.5 – $\text{K}_2\text{CO}_3 \times 1.5\text{H}_2\text{O}$; Во – вильомит NaF ; S – $2\text{KHCO}_3 \times \text{K}_2\text{CO}_3 \times 1.5\text{H}_2\text{O}$; Кб – кароббит KF .

«Сквозная» трансляция невариантных точек уровня четырехкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного состава дает следующие невариантные точки этого уровня компонентности с равновесными твердыми фазами:



Анализ строения исследуемой системы указывает на наличие следующего количества геометрических образов на уровнях четырехкомпонентного (А) и пятикомпонентного (В) составов:

Уровень компонентности	А	В
Дивариантные поля	9	21
Моновариантные кривые	19	19
Нонвариантные точки	14	6

Литература

1. Солиев Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции. Кн. 1. Душанбе, 2000, 247 с.

2. Горщенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982, 264 с.
3. Солиев Л., Низомов И. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 5, С. 810.
4. Низомов И., Солиев Л. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56, № 2, С. 331.
5. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. 2003. Том 1, кн.1–2. 1152 с.
6. Справочник экспериментальные данные по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. 2004. Том 2, кн. 1–2. 1248 с.

ЗАВИСИМОСТЬ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОСТРУКТУР V_xO_y / InP ОТ РЕЖИМА СИНТЕЗА И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ

**© Д. И. Пелипенко, В. Д. Зенкова, Б. В. Сладкопеевцев,
Е. В. Томина, И. Я. Митгова**

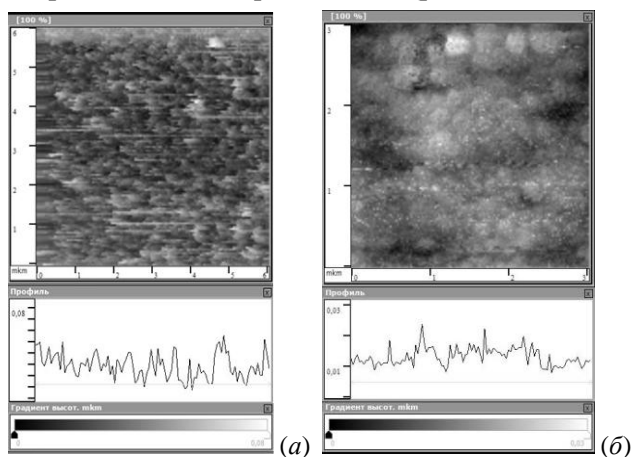
Воронежский государственный университет

Пентаоксид ванадия является перспективным материалом для микроэлектронных, электрохимических и оптоэлектронных устройств. Поликристаллические пленки V_2O_5 имеют большой потенциал для применения в электрохромных дисплеях, цветowych фильтрах и других оптических приложениях. В процессах хемостимулированного термооксидирования InP оксид ванадия (V) в зависимости от метода нанесения его на поверхность полупроводника изменяет механизм процесса на каталитический либо транзитный, определяет состав и морфологию наноразмерных пленок [1, 2]. Цель данной работы – установление влияния режимов синтеза гетероструктур V_xO_y / InP и параметров их термооксидирования на морфологию поверхности нанесенных слоев V_2O_5 и выращенных оксидных пленок.

На предварительно подготовленные полированные пластины InP (ФИЭ-1А, ориентация (100)) наносился капельным методом гель

пентаоксида ванадия, затем образцы подвергались обработке в центрифуге. Центрифугирование проводилось в течение 10 мин при скоростях 3000 и 4000 об/мин. Сформированные образцы термически отжигались на воздухе в установке МТП-2М-50-500 с регулятором температуры ОВЕН ТРМ-10 ($\pm 1^\circ\text{C}$) при 300 и 400 $^\circ\text{C}$ в течение 120 мин. Термоокисидирование отожженных гетероструктур $\text{V}_x\text{O}_y/\text{InP}$ проводилось в атмосфере кислорода в той же установке в режиме 530 $^\circ\text{C}$, 60 мин. Морфология поверхности образцов исследовалась методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) на комплексе нанотехнологического оборудования «УМКА» в режиме постоянного тока.

Увеличение числа оборотов центрифуги с 3000 до 4000 об/мин приводит к уменьшению толщины (в среднем до 50 нм) слоев геля V_2O_5 на поверхности InP, что в дальнейшем сказывается на эффективности термического отжига. Высота рельефа поверхности образцов, отожженных при 300 $^\circ\text{C}$, составляет порядка 80 нм (рис., а), увеличение температуры до 400 $^\circ\text{C}$ способствует уменьшению высоты рельефа в среднем на 20 нм. После термоокисидирования отожженных гетероструктур в течение 60 минут при 530 $^\circ\text{C}$ поверхность становится более гладкой и структурированной, высота рельефа составляет порядка 30 нм (рис., б).



СТМ-изображения гетероструктур $\text{V}_x\text{O}_y/\text{InP}$ после отжига в режиме 300 $^\circ\text{C}$, 120 мин. (а) и после термоокисидирования в атмосфере кислорода в режиме 530 $^\circ\text{C}$, 60 мин (б).

Таким образом, в зависимости от режимов синтеза и термоокисидирования гетероструктур V_xO_y/InP возможно формирование оксидных пленок с высотой рельефа поверхности в пределах 30–70 нм.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы (проект № 673) и поддержана грантом РФФИ (№ 13-03-00705-а).

Литература

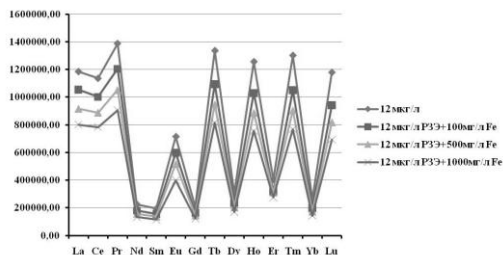
1. Миттова И.Я., Томина Е.В., Лапенко А.А., Сладкопечев Б.В. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3, № 2. С. 116.
2. Третьяков Н.Н., Миттова И.Я., Чижов А.С. и др. // Журн. общей химии. 2013. Т. 83, № 8. С. 1360.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ МАТРИЧНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РЗЭ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

© А. С. Подпругин

*Национальный исследовательский
Томский государственный университет*

Одной из основных проблем определения микропримесей в геологических объектах методом ИСП-МС является матричное влияние основных компонентов (рис.).



Влияние различных количеств железа
на интенсивность аналитического сигнала РЗЭ в методе ИСП-МС.

Настоящая работа посвящена разработке эффективного способа снижения содержания железа и алюминия в растворе после «вскрытия породы».

В целях снижения матричного влияния алюминия использованы его амфотерные свойства: алюминий (III) отделяли от других компонентов породы (включая РЗЭ) в щелочной среде в виде гидросокомплексов. Для удаления железа (III) применен метод ионообменной хроматографии в присутствии комплексообразующего реагента тирона (L). В качестве сорбентов использовали анионообменник АВ-17-8, С1-ф и Al_2O_3 , модифицированный тироном. Для оптимизации условий ионообменного разделения на АВ-17-8, С1-ф строили выходные кривые Fe (III) в зависимости от pH раствора (2–3), соотношения $M:L$ (1:3, 1:5), скорости потока (0.15–1.5 мл/мин); определяли рабочую (E_p) и полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ). Наибольшая степень эффективного использования колонки ($E_p/ПДОЕ = 0.59$) была достигнута при pH 2, соотношении $M:L = 1:3$, скорости фильтрации – 0.15 мл/мин. В данных условиях проведено отделение железа (III) от РЗЭ (Pr, Sm, Nd, Eu, Yb) из модельного раствора. Установлено, что Fe (III) поглощается на АВ-17-8, С1-ф в форме тиронатных комплексов на 90 %, в то время как сорбция ионов РЗЭ не превышает 30 %. Для количественной оценки содержания РЗЭ введены поправочные коэффициенты ($K = 1.15–1.30$) [1], учитывающие потери РЗЭ вследствие их незначительной сорбции (15–30 %). Предложенная схема отделения алюминия (III) и железа (III) для последующего определения РЗЭ методом ИСП-МС протестирована на стандартных образцах ГБПг-1 (Россия), ВНВО-2 (США), ВСР-2 (США). Методом математической статистики доказана правильность разработанной методики.

В работе исследована избирательность сорбции Fe (III) и Yb (III) на Al_2O_3 , модифицированном тироном, с целью их разделения. Для этого построены изотермы сорбции Fe (III) и Yb (III) в зависимости от pH и ионной силы раствора, из которых определена сорбционная емкость по разделяемым ионам. Установлено, что увеличение ионной силы от 0.01 до 0.1 приводит к повышению сорбционной емкости. Наибольшее различие

в избирательности Al_2O_3 , модифицированного тионом, к ионам Fe (III) и Yb (III) наблюдается при pH 2, как и в случае АВ-17-8, С1-ф. На модельном растворе показана возможность использования данного сорбента для отделения железа (III) от РЗЭ (Pr, Sm, Nd, Eu, Yb) с целью их последующего определения методом ИСП-МС.

Литература

1. Подругин А.С., Аношкина Ю.В., Скворцова Л.Н. // Сб. матер. IX Научной конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Красноярск, 2012. С. 128.

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Mn/CeO₂

© **В. Н. Рогожников, А. В. Куликов, А. В. Порсин**

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Селективное каталитическое восстановление (СКВ) оксидов азота (NO_x) в присутствии кислорода является одним из наиболее эффективных способов очистки газовых выбросов от NO_x . Оксиды азота на 90–95 % состоят из NO (остальное – NO_2). Одним из наиболее сильных восстановителей NO_x является аммиак. Разработка катализаторов СКВ- NO_x , работающих при пониженных температурах, позволит расширить возможности их применения.

Хорошо известно, что реакция СКВ- NO_x идет значительно быстрее при эквимольном отношении NO и NO_2 [1], поэтому особый интерес представляют катализаторы, способные окислять NO до NO_2 , например, на основе диоксида церия.

На Mn/CeO₂ катализаторе в отсутствие воды при 150–250°C даже при очень высокой нагрузке на катализатор (100000 ч⁻¹) можно достичь 70 % конверсии NO_x (рис. 1). Увеличение содержания Mn приводит к увеличению конверсии и расширению температурного окна в области низких температур. Вода оказывает сильное ингибирующее влияние на конверсию NO_x .

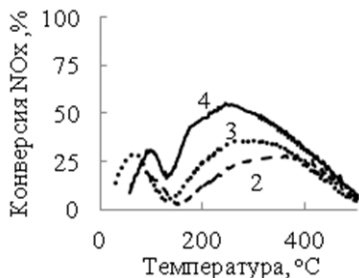
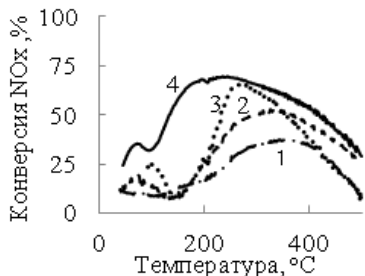


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии NO_x в отсутствие воды (слева) и с 6 % воды (справа) в газовом потоке на Mn / CeO_2 катализаторе с содержанием Mn : 1 – 0 %, 2 – 5 %, 3 – 10 %, 4 – 20 %.

Условия: O_2 – 10 %, NH_3 и NO_x – по 800 ppm, остальное – N_2 , нагрузка – 100000 ч^{-1} .

Независимо от наличия воды в газовом потоке все кривые имеют низкотемпературный пик конверсии NO_x в диапазоне 50–150°C. Эти пики связаны с процессами поглощения-выделения NO_x на катализаторе. Ниже 100°C в отсутствие NH_3 происходит поглощение и увеличение конверсии NO_x . Дальнейшее увеличение температуры приводит к выделению NO_x из катализатора и снижению конверсии.

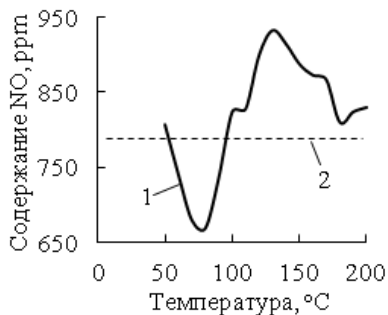


Рис. 2. Изменение содержания NO_x на Mn (20 %) / CeO_2 катализаторе в отсутствие NH_3 . Условия: 20 % O_2 , NO_x – 800 ppm, H_2O – 1 %, 1 – содержание NO после катализатора; 2 – содержание NO до катализатора.

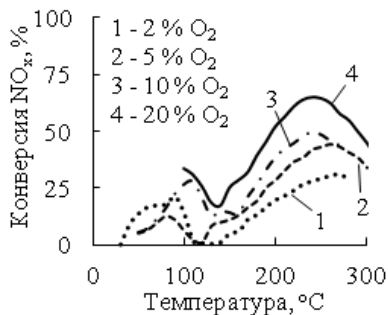


Рис. 3. Температурные зависимости конверсии NO_x на Mn (20 %) / CeO_2 катализаторе при различном содержании кислорода. Условия: NH_3 и NO_x – по 800 ppm, H_2O – 6 %, остальное – N_2 .

Поглощение-выделение NO_x в процессе реакции СКВ возможно за счет адсорбции-десорбции или образования-разложения нитрата аммония [2]. Примечательно, что с увеличением содержания O_2 улучшается восстановление NO_x (рис. 3). Очевидно, это происходит за счет увеличения скорости окисления NO до NO_2 и получения отношения NO к NO_2 , близкого к эквимолекулярному, что благоприятно для реакции СКВ- NO_x .

При снижении нагрузки на катализатор в два раза (до 50000 ч^{-1}) конверсия NO_x существенно возрастает и достигает более 90 %. Катализаторы на основе CeO_2 являются перспективными для процесса СКВ оксидов азота при низких температурах.

Литература

1. *Brandin J.G.M. et al. // Catal. Today. 1989. Vol. 4. P. 187.*
2. *Koebel M. et al. // Catal. Today. 2002. Vol. 73. P. 239.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕРТИИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СЕЛЕНГИНСКОГО РАЙОНА РЕСПУБЛИКИ БУРЯТИЯ

© **А. А. Сахарова, А. И. Вандышева, Г. Н. Баторова**
Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

Интерес к контролю качества воды в настоящее время неуклонно растет, что обусловлено рядом причин. В их числе – продолжающееся загрязнение окружающей среды и, в частности, водных объектов, рост внимания к контролю качества окружающей среды со стороны широких слоев общества, переход от декларативного учета требований охраны окружающей среды к практическим мониторинговым исследованиям [1].

Щучье озеро Селенгинского района Республики Бурятия расположено в небольшой обособленной впадине у подножия Хамбинского хребта. Озеро округло-овальной формы, слабо вытянутой с севера на юг, слабопроточное, сток осуществляется путем дренажирования озерной воды через песчаный грунт в юго-

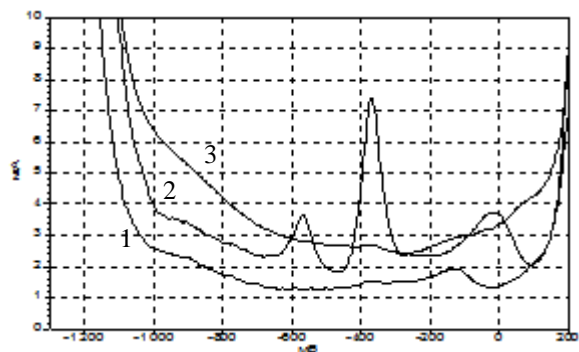
восточной части водоема. Площадь озера 465 гектаров, в поперечнике достигает 2.5 км, наибольшая глубина 24–25 м. Благодаря своей уникальности в 1976 году постановлением Совета Министров Бурятской АССР оно взято под охрану как памятник природы Бурятии.

Определение тяжелых металлов (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) в воде озера Щучье представляет особый интерес для гидрохимического изучения, так как водная акватория и прибрежные зоны озера являются объектом активного рекреационного использования. Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах.

Содержание ионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} определяли методом инверсионной вольтамперометрии с помощью вольтамперометрического анализатора «Экотест-ВА» (Россия, ООО «Эконикс-эксперт») при использовании углеродного макроэлектрода «три в одном» [2].

Метод инверсионной вольтамперометрии удобно использовать для анализа природных и сточных вод на содержание ионов тяжелых металлов, так как он дает возможность из одной пробы одновременно определять Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} .

Определение проводили по методу добавок стандартного раствора. Метод добавок включает регистрацию вольтамперограмм при одних и тех же параметрах измерений раствора контрольной пробы, анализируемого раствора пробы и анализируемого раствора пробы с добавками стандартных растворов (1000 мкг/дм^3) измеряемых элементов [5].



Вольтамперограмма пробы воды озера Щучье:
1 — фон; 2 — проба;
3 — проба с добавками.

Содержание ионов металла в анализируемом растворе пробы рассчитывают по величинам аналитических сигналов вольтамперограмм анализируемого раствора пробы и анализируемого раствора пробы с добавками.

Вычисление результатов проводится по программному обеспечению анализатора. Полученные результаты вольтамперометрического анализа воды озера Щучье ($\text{Pb}^{2+} - 0.00040 \text{ мг/дм}^3$, *ПДК* – 0.03 мг/дм³; $\text{Zn}^{2+} - \text{н/о}$, *ПДК* – 1.0 мг/дм³; $\text{Cd}^{2+} - 0.00007 \text{ мг/дм}^3$, *ПДК* – 0.001 мг/дм³) показывают, что содержание определяемых тяжелых металлов в исследуемой воде не превышает нормативно установленных значений.

Литература

1. *Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А.* // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, № 4. С. 454.
2. *Алов Н.В., Барбалат Ю.А., Борзенко А.Г. и др.* Основы аналитической химии. Т. 2. М.: Академия, 2012. 416 с.

СТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Na, Ca || SO₄, HCO₃–H₂O ПРИ 0° И 25°С

© **Л. Солиев, М. Т. Джумаев, Ш. Х. Авлоев**
*Таджикский государственный педагогический
университет им. С. Айни, г. Душанбе, Таджикистан*

Четырехкомпонентная взаимная система Na, Ca || SO₄, HCO₃–H₂O является составной частью более сложной шестикомпонентной системы Na, Ca || SO₄, CO₃, HCO₃, F–H₂O, закономерности фазовых равновесий в которой определяют условия галургической переработки полиминерального природного и технического (отходы производства) сырья, содержащего сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты, фториды натрия и кальция.

Вместе с тем, как показывает анализ литературы [1], система Na, Ca || SO₄, CO₃, HCO₃, F–H₂O и составляющие ее четырех- и пятикомпонентные системы методом растворимости никем не исследованы. Четырехкомпонентная система Na, Ca || SO₄, HCO₃–

H₂O ранее [2, 3] нами изучалась методом трансляция [4], который вытекает из принципа совместимости элементов строения n и $n+1$ компонентных систем в одной диаграмме [5].

Четырехкомпонентная система Na, Ca || SO₄, HCO₃–H₂O включают следующие трехкомпонентные системы с равновесными твердыми фазами в невариантных точках:

1) Na₂SO₄–CaSO₄–H₂O:

$$E_1^3 = \text{Мб} + \text{Гп} \text{ (для } 0^\circ\text{C)}; E_1^3 = \text{Мб} + \text{Гб} \text{ и } E_2^3 = \text{Мб} + \text{Гп} \text{ (для } 25^\circ\text{C)};$$

2) Na₂SO₄–NaHCO₃–H₂O:

$$E_2^3 = \text{Мб} + \text{Нх} \text{ (для } 0^\circ\text{C)}; E_3^3 = \text{Мб} + \text{Нх} \text{ (для } 25^\circ\text{C)};$$

3) NaHCO₃–Ca(HCO₃)₂–H₂O:

$$E_3^3 = \text{Нх} + \text{СаГ} \text{ (для } 0^\circ\text{C)}; E_4^3 = \text{Нх} + \text{СаГ} \text{ (для } 25^\circ\text{C)};$$

4) CaSO₄–Ca(HCO₃)₂–H₂O:

$$E_4^3 = \text{Гп} + \text{СаГ} \text{ (для } 0^\circ\text{C)}; E_5^3 = \text{Гп} + \text{СаГ} \text{ (для } 25^\circ\text{C)}.$$

Здесь и далее E обозначает невариантную точку с верхним индексом, указывающим на кратность точки (компонентность системы), и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. Приняты следующие условные обозначения равновесных твердых фаз: Мб – мирабилит Na₂SO₄×10H₂O; Гп – гипс CaSO₄×2H₂O; Гб – глауберит Na₂SO₄×CaSO₄; Нх – нахколит NaHCO₃; СаГ – кальций гидрокарбонат Ca(HCO₃)₂. Трансляция тройных невариантных точек на уровне четырехкомпонентного состава приводит к образованию следующих четверных невариантных точек с равновесными твердыми фазами:

$$\text{Для изотермы } 0^\circ\text{C}: E_1^3 + E_2^3 \rightarrow E_1^4 = \text{Гб} + \text{Мб} + \text{Нх};$$

$$E_3^3 + E_4^3 \rightarrow E_2^4 = \text{Гп} + \text{СаГ} + \text{Нх}.$$

$$\text{Для изотермы } 25^\circ\text{C}: E_1^3 + E_2^3 \rightarrow E_1^4 = \text{Гб} + \text{Мб} + \text{Нх};$$

$$E_2^3 + E_5^3 \rightarrow E_2^4 = \text{Гб} + \text{Гп} + \text{СаГ};$$

$$E_4^3 + \text{Гб} \rightarrow E_3^4 = \text{Гб} + \text{Нх} + \text{СаГ}.$$

На основании полученных данных построена диаграмма фазовых равновесий системы Na, Ca || SO₄, HCO₃–H₂O при 0 и 25°C (рис.).

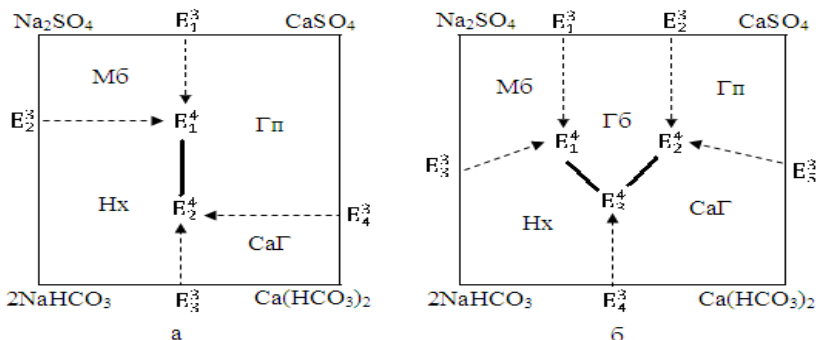


Диаграмма фазовых равновесий системы Na, Ca || SO₄, HCO₃-H₂O при 0 (а) и 25°C (б), построенная методом трансляции.

Сопоставление строения диаграммы системы Na, Ca || SO₄, HCO₃-H₂O при 0 и 25°C (рис.) указывает на наличие большего числа геометрических образов для изотермы 25°C, что связано с образованием новой равновесной фазы глауберит (Гб) с повышением температуры.

Литература

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. II, кн. 1-2. СПб.: Химиздат, 2004. 1247 с.
2. Солиев Л., Джумаев М.Т., Нури В., Авлоев Ш.Х. // Вестник Тадж. нац. ун-та. (серия естественных наук). 2012. № 1/3 (85). С.202.
3. Солиев Л., Джумаев М.Т., Нури В., Авлоев Ш.Х. // Докл. АН Республики Таджикистан. 2013. Т. 56, № 2. С. 119.
4. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. М., 1987. 28 с. Деп. в ВИНТИ АН СССР 20.12.87 г. № 8990-В87.
5. Горошенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982. 264 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ Na, Ca || SO₄, F–H₂O ПРИ 0 И 25°C

© Л. Солиев, М. Усмонов, В. Нури

*Таджикский государственный педагогический
университет им. С. Айни, г. Душанбе, Таджикистан*

Четырехкомпонентная система Na, Ca || SO₄, F–H₂O является составной частью более сложной шестикомпонентной системы Na, Ca || SO₄, CO₃, HCO₃, F–H₂O. Знание закономерностей фазовых равновесий данной системы имеет не только научно-теоретическое значение, но и необходимо для создания оптимальных условий переработки природных и технических объектов, содержащих сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты и фториды натрия и кальция. Как показывает анализ литературы [1], система Na, Ca || SO₄, CO₃, F–H₂O и ее составные части ранее исследованы не были.

Нами система Na, Ca || SO₄, F–H₂O изучалась методом трансляции [2], который вытекает из принципа совместимости элементов строения n и $(n+1)$ компонентных систем в одной диаграмме [3]. Метод трансляции позволяет прогнозировать возможные фазовые равновесия многокомпонентных систем (при переходе из n -компонентного уровня на $(n+1)$ компонентный уровень) и теоретически построить их замкнутые фазовые диаграммы.

Исследуемая четырехкомпонентная система включает трехкомпонентные системы, которые характеризуются следующими инвариантными точками с равновесными твердыми фазами:

1) система Na₂SO₄–CaSO₄–H₂O:

$$E_1^3 = \text{Мб} + \text{Гп} \text{ (для } 0^\circ\text{C)}; E_1^3 = \text{Мб} + \text{Гб} \text{ и } E_2^3 = \text{Мб} + \text{Гп} \text{ (для } 25^\circ\text{C)};$$

2) система NaF–CaF₂–H₂O:

$$E_2^3 = \text{Во} + \text{Фо} \text{ (} 25^\circ\text{C)}, E_3^3 = \text{Во} + \text{Фо} \text{ (для } 25^\circ\text{C)};$$

3) система NaF–Na₂SO₄–H₂O:

$$E_3^3 = \text{Во} + \text{Мб} \text{ (для } 0^\circ\text{C)},$$

$$E_4^3 = \text{Во} + \text{Шр} \text{ (для } 0^\circ\text{C)}, E_4^3 = \text{Шр} + \text{Мб} \text{ (для } 25^\circ\text{C)};$$

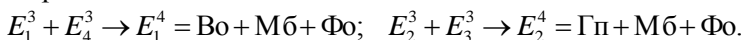
4) система CaF₂–CaSO₄–H₂O :

$$E_4^3 = \Phi_0 + \Gamma\text{п} \text{ (для } 0^\circ\text{C)} \text{ и } E_4^3 = \Phi_0 + \Gamma\text{п} \text{ (для } 25^\circ\text{C)}.$$

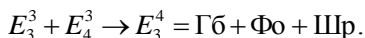
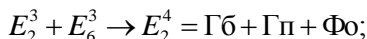
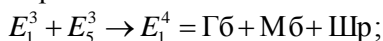
Здесь и далее E обозначает невариантную точку с верхним индексом, указывающим на кратность (компонентность) системы, и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. Приняты следующие условные обозначения равновесных твердых фаз: Во – вильомит NaF ; Φ_0 – флюорит CaF_2 ; Мб – мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$; Гп – гипс $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$; Гб – глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times \text{CaSO}_4$, Шр – шейрерит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times \text{NaF}$.

Трансляция тройных невариантных точек на уровень четырехкомпонентного состава дает следующие четверные невариантные точки с равновесными твердыми фазами:

Изотерма 0°C :

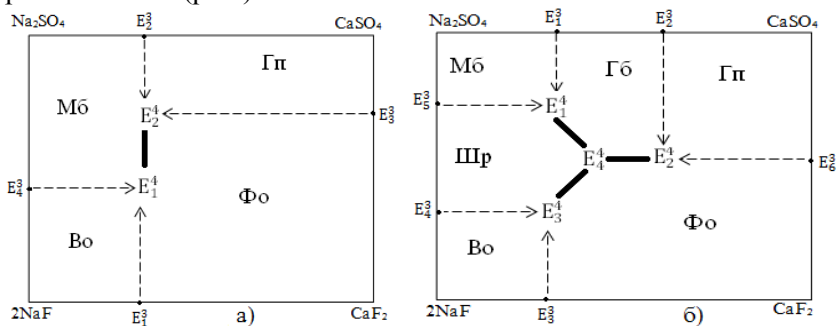


Изотерма 25°C :



Для замыкания полей кристаллизации Гб, Шр и Φ_0 (при 25°C) найдена «промежуточная» [2] четверная невариантная точка E_4^4 с равновесными твердыми фазами Гб + Шр + Φ_0 .

На основании полученных данных прогнозирована и построена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{F-H}_2\text{O}$ при 0°C и 25°C (рис.).



Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{F-H}_2\text{O}$, построенная методом трансляции: а) при 0°C и б) при 25°C .

Литература

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. II, кн. 1–2. СПб: Химиздат, 2004. 1247 с.
2. *Солиев Л.* Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. М., 1987, 28 с. Деп. В ВИНТИ АН СССР 20.12.87, № 8990-В87.
3. *Горощенко Я.Г.* Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982. 264 с.

ВЫДЕЛЕНИЕ РАБОЧЕГО СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ПЕУЦЕНИДИНА – АНГУЛЯРНОГО ФУРОКУМАРИНА ЗОНТИЧНЫХ ФЛОРЫ БУРЯТИИ И МОНГОЛИИ

© **В. В. Тараскин**^{1,2}, **Л. Д. Раднаева**^{1,2}, **Э. Э. Шульц**³,
Ж. Ганбаатар⁴, **И. Г. Николаева**⁵

¹ *Бурятский государственный университет*

² *Байкальский институт природопользования СО РАН
г. Улан-Удэ, Россия*

³ *Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск*

⁴ *Институт химии и химической технологии МАН,
г. Улан-Батор, Монголия*

⁵ *Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН,
г. Улан-Удэ, Россия*

Среди биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения важное место занимает класс α -пиронов. К числу растений – источников БАВ этого класса, безусловно, относятся растения семейства зонтичные (Umbelliferae), такие как вздутоплодник сибирский – *Phlojodicarpus sibiricus* (Fisch. ex Spreng.) Koso-Pol. и феруловидка щетинистая – *Ferulopsis hystrix* (Bunge ex Ledeb.) Pimenov (син. *Phlojodicarpus turczaninovii* Sipl.). Корни растений этих видов применяются в народной медицине как противоопухолевое, коронарорасширяющее, антикоагулирующее,

желчегонное, спазмолитическое, бактериостатическое средства [1–5].

Ferulopsis hystrix часто встречается в рецептах монгольской и тибетской медицины как компонент средств для лечения рака легких, желудка и пищевода. В корнях обнаружены кумарины: пеуценидин, либанорин, бухтармин [6, 7]. Химический состав растения, в частности содержание пеуценидина, напоминает состав горчичника русского, извлечения из которого довольно долго использовались в официальной медицине для лечения рака молочной железы [8, 9].

С целью качественной и количественной оценки сырья в пересчете на доминирующий компонент нами разработан способ получения Рабочего стандартного образца (РСО) пеуценидина из корневищ и корней феруловидки щетинистой.

Основные этапы получения РСО пеуценидина заключались в следующем. Измельченное воздушно-сухое сырье экстрагировали CCl_4 три раза при температуре $80^\circ C$ в соотношении сырья и растворителя 1 : 15 в течение 30 мин в ультразвуковой ванне (частота излучения 50 КГц). Объединенные экстракты упаривали и к полученному извлечению добавляли смесь CCl_4 - эфир петролейный (1 : 1). Оставляли при температуре $5^\circ C$ на 24 часа. Выпавший осадок отделяли, промывали и перекристаллизовывали.

Получено три серии РСО пеуценидина. Качество полученного готового продукта подтверждено данными температуры плавления, удельным показателем поглощения, ИК, УФ и 1H -ЯМР-спектроскопии. Указанные показатели качества включены в проект фармакопейной статьи на РСО пеуценидина.

Литература

1. Блинова К.Ф., Куваев В.Б. // Вопросы фармакогнозии. 1965. Вып. 3. С. 163.
2. Варлаков М.Н. Избранные труды. М.: Медгиз, 1963. С. 106–121, 122–169.
3. Вавилова Н.М. Гомеопатическая фармакодинамика. Смоленск, 1994. Т. 1. С. 318.
4. Дикорастущие полезные растения флоры Монгольской Народной Республики. Л.: Наука., 1985. 235 с.

5. Лекарственные растения Сибири для лечения сердечно-сосудистых заболеваний. Новосибирск: Наука., 1991. С. 67.
6. Веселовская Н.В., Скляр Ю.Е., Пименов М.Г. // Химия природных соединений. 1980. № 6. С. 829.
7. Shults E.E., Ganbaatar Zh., Petrova T.N. // Chem. Nat. Compd. 2012. Vol. 48, № 2. P. 211.
8. Гантимур Д. Кумарины растений рода *Phlojodicarpus*: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 1985. 17 с.
9. Зорилов П.С., Мартынова Н.И. // Новые лекарственные препараты из растений Сибири и Дальнего Востока. Томск, 1986. С. 68.

**РАЗРАБОТКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА
КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ
 α -ПИРОНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КОРНЕВИЦАХ
И КОРНЯХ *PH. SIBIRICUS* (STEPH. EX SPRENG.) KOSO-POL.
И *FERULOPSIS HYSTRIX* (BUNGE EX LEDEB.) PIMENOV
ФЛОРЫ БУРЯТИИ И МОНГОЛИИ**

© **В. В. Тараскин**^{1,2}, **Л. Д. Раднаева**^{1,2}, **Э. Э. Шульц**³,
Ж. Ганбаатар⁴, **Г. Г. Николаева**⁵, **О. А. Аненхонов**⁵

¹ Бурятский государственный университет

² Байкальский институт природопользования СО РАН

г. Улан-Удэ, Россия

³ Новосибирский институт органической химии

им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

⁴ Институт химии и химической технологии МАН,

г. Улан-Батор, Монголия

⁵ Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН,

г. Улан-Удэ, Россия

Кумарины растений являются ценными биологически активными соединениями. Относительно недавно была установлена противоопухолевая активность некоторых производных фурукумаринов [1, 2]. Так, 2'(S)-колумбианетин сульфат обладает антипролиферативной активностью, связанной с индукцией апоптоза опухолевых клеток путем активации экспрессии гена *Bax*,

p53 и p21 [3, 4]. Противоопухолевого активностью обладают дигидрофурукумарины вагинидиол и ангелмарин [4–7].

Вздутоплодник сибирский и феруловидка щетинистая имеют ареалы, соответственно, североазиатский и южносибирско-монгольский. Химический состав вздутоплодников флоры Бурятии и Монголии исследован недостаточно.

При разработке методики количественного определения изучены условия экстракции α -пироновых соединений из сырья, выход α -пироновых соединений в зависимости от соотношения сырья и экстрагента, степени измельчения сырья, температурного режима и длительности экстракции. Установлено, что наиболее полное извлечение кумаринов из сырья достигается при измельчении сырья до размеров, позволяющих проходить сквозь сито 2–3 мм, при температуре 80°C, в соотношении сырья и растворителя 1 : 15, в течение 30 мин в ультразвуковой ванне с частотой излучения 50 КГц. Далее проводится трехкратная экстракция хлороформом. Полученные экстракты объединяются и упариваются до полного удаления растворителя. Оставшийся концентрат (густой экстракт) растворяется в спирте; спектрофотометрические измерения проводятся при длине волны 322 нм.

Определение метрологических характеристик методики количественного определения суммы α -пироновых соединений проведено в корневищах и корнях в. сибирского и ф. щетинистой в пересчете на РСО пеуценидина. Для проверки отсутствия систематической ошибки в методике проведены эксперименты с добавками пеуценидина непосредственно при экстракции сырья.

Таким образом, нами разработана методика количественного определения суммы α -пироновых соединений в корневищах и корнях вздутоплодников методом спектрофотометрии. Полученные данные легли в основу проекта фармакопейной статьи на сырье.

Литература

1. *Girenavar B.* // Bioorg. Med. Chem. 2006. № 14. P. 2606.
2. *Kim Y.A.* // Food Chem. Toxicol. 2010. № 48. P. 722.
3. *Mizuno A.* // Planta Med. 1994. № 60. P. 333.
4. *Murray R.D.H.* // The Naturally Occurring Coumarins. Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. 2002. Vol. 83. P. 673.

5. Zhang Q., Chen Y., Xia P. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2003. № 14. P 5855.
6. Afek U., Carmeli S., Anaroni N. // Phytochemistry. 1995. Vol. 39, № 6. P. 1347.
7. Ashwood-Smith M.J., Poulton G.A., Barker M. // Nature. 1980. № 285. P. 407.

**ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ GaAs
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПОЗИЦИЙ ($V_2O_5 + MnO_2$),
ВВОДИМЫХ ЧЕРЕЗ ГАЗОВУЮ ФАЗУ**

**© Н. Н. Третьяков, В. Ф. Кострюков, И. А. Кривоносова,
Ю. И. Студеникина, И. Я. Миттова**
Воронежский государственный университет

Взаимное влияние хемостимуляторов в композиции на термоокисидирование GaAs начинает сказываться еще на стадии их испарения. С целью идентификации процессов, происходящих в композициях оксидов-хемостимуляторов при их совместном воздействии на процесс термоокисидирования GaAs, методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр EMPYREAN) исследованы индивидуальные оксиды (в качестве эталонов) и их композиции, предварительно выдержанные в условиях эксперимента (в потоке кислорода при 530°C в течение 10 мин).

Согласно результатам расшифровки дифрактограмм, индивидуальный оксид V_2O_5 претерпевает превращение по схеме $V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_2O_3$. Для оксида марганца обнаружены следующие фазы: MnO_2 , Mn_2O_3 , для которых интенсивности характерных рефлексов также имеют максимальное значение, и для индивидуального MnO_2 происходит переход $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$. Интенсивность линий исходных оксидов V_2O_5 и MnO_2 закономерно падает при переходе от индивидуальных оксидов к композициям со все меньшим их содержанием.

Исследование состава выращенных на поверхности GaAs пленок осуществлялось методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) на установке JEOL-6510LV с системой

энергодисперсионного микроанализа Bruker. Обработка результатов проводилась по программе ESPRIT. Как видно из таблицы, в оксидной пленке присутствуют в небольших количествах (не более 0.6 ат. %) включения ванадия и марганца. Основными же компонентами оксидной пленки являются компоненты подложки, с явным преобладанием галлия, находящиеся в окисленном состоянии (по всей видимости, Ga_2O_3 и As_2O_3), на что указывает значительное количество в пленках кислорода.

**Результаты ЛРСМА оксидных пленок,
выращенных термоокислением GaAs в потоке кислорода
(режим 530°C, 40 мин.) в присутствии композиций ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MnO}_2$)**

Образец	Элементный состав пленок, ат. %					
	Ga	As	V	Mn	O	C
(100 % V_2O_5)/GaAs	33.3178	15.4789	0.1856	–	46.1477	4.8699
(90 % $\text{V}_2\text{O}_5 +$ 10 % MnO_2)/GaAs	32.4307	17.5646	0.5578	0.0776	44.5412	4.8281
(70 % $\text{V}_2\text{O}_5 +$ 30 % MnO_2)/GaAs	33.2946	16.6996	0.0952	0.0736	46.2857	3.5513
(50 % $\text{V}_2\text{O}_5 +$ 50 % MnO_2)/GaAs	31.0317	21.6099	0.3262	0.3351	42.1109	4.5862
(20 % $\text{V}_2\text{O}_5 +$ 80 % MnO_2)/GaAs	33.9137	18.9836	0.0307	0.1809	42.4494	4.4417
(100 % MnO_2)/GaAs	36.9226	28.8364	–	0.2887	29.4614	4.4909

Несмотря на общую тенденцию уменьшения содержания хемостимулятора в пленке по мере уменьшения его содержания в композиции, эта зависимость не носит линейный характер. Для композиции с максимальным содержанием оксида ванадия (90 % $\text{V}_2\text{O}_5 + 10$ % MnO_2) имеет место максимальное его включение в растущую на поверхности GaAs оксидную пленку, превышающее таковое даже для индивидуального воздействия V_2O_5 . Затем это содержание уменьшается и достигает минимума при минимальном (20 % $\text{V}_2\text{O}_5 + 80$ % MnO_2) содержании V_2O_5 в композиции. Для оксида марганца также наблюдается четкая корреляция между его содержанием в оксидной пленке на поверхности GaAs и процессами, протекающими в композиции хемостимуляторов. Для индивидуального оксида марганца и составов с его преобладанием превращение $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$

протекает не столь полно, и содержание марганца в пленках максимально. При преобладании в композиции оксида ванадия интенсификация этого превращения нарастает, и содержание марганца в пленке уменьшается.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы (проект № 673) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАВУЛКАНИТОВ ТЫЙСКОЙ СВИТЫ ОЛОКИТ-БОДАЙБИНСКОГО РИФТА (СЕВЕРНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

© С. А. Тюрюханов¹, Р. А. Бадмацыренова^{1,2}

¹*Бурятский государственный университет*

²*Геологический институт СО РАН*

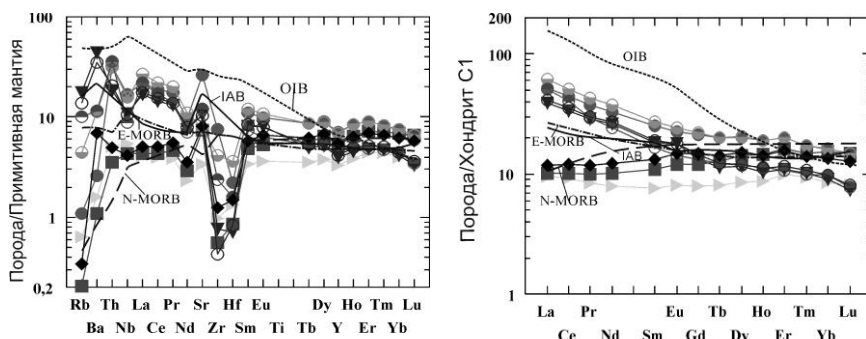
г. Улан-Удэ

Олокит-Бодайбинский рифт был выделен на основе интерпретации результатов гравиметрической съемки [1]. По данным [2], высокоплотностные породы соответствуют породам океанического террейна верхнего рифея, который перекрыт турбидитами Олокинского и Бодайбинского террейнов. Выходы пород Олокит-Бодайбинского рифта известны только в бассейне рек Тья и Абчада, где они представлены орто- и парасланцами.

На петрохимических диаграммах, используемых для реконструкции исходного материала вулканических пород [3], точки исследуемых метавулканитов ложатся в поля основных пород, базальтов и умеренно щелочных пикробазальтов. В настоящее время метавулканиты основного состава представлены зелеными сланцами. В зависимости от соотношения породообразующих минералов в породах выделяются хлорит-актинолит-эпидотовые сланцы и эпидот-хлоритовые сланцы.

Для первых характерна порфиروفибробластовая структура, для вторых установлена гранолепидо-гранонематобластовая

структура. Это говорит о том, что породы были подвергнуты процессам регионального метаморфизма зеленосланцевой фации в разной степени. Содержание редких и рассеянных элементов в metabазальтах Тыйской свиты Олоkit-Бодайбинского рифта, нормированные по примитивной мантии, показаны на рисунке.



Мультиэлементные спектры, нормированные к составу примитивной мантии [5], и спектры распределения редкоземельных элементов, нормированные к хондриту [4] для метавулканитов Тыйской свиты.

OIB-базальты океанических островов, MORB-базальты срединно-океанических хребтов (N-нормальные, E-обогащенные), IAB-базальты островных дуг.

Весьма широкий диапазон распространения несовместимых редких элементов в metabазальтах Тыйской свиты близок по составу к N-MORB в некоторых образцах, а также занимает промежуточное положение между E-MORB и OIB. Характерное наличие во всех образцах слабо и ярко выраженной отрицательной Nb аномалии, повышенное содержание Sr и низкое содержания Zr и Hf отличают metabазальты Тыйской свиты от современных обогащенных базальтов E-MORB и позволяют отнести их к базальтам островных дуг.

Тренды распределения REE в некоторых образцах, как и в случае с рассеянными элементами, отвечают составу базальтов N-MORB и занимает промежуточное положение между составами E-MORB и OIB (рис.). Metабазальты Тыйской свиты характеризуются ярко выраженной отрицательной Nb аномалией, низкими содержаниями Zr и Hf и высокими содержаниями Sr. Это дает возможность идентифицировать их как базальты островных дуг.

Таким образом, на основе геохимических данных мы можем охарактеризовать геодинамическую обстановку образования.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 27.3.

Литература

1. Алакишин А.М., Писменный Б.М. // Геология и геофизика. 1988. № 11. С. 24.
2. Булгатов А.Н., Гордиенко И.В. // Тектоника и геофизика литосферы. 2002. С. 83.
3. Петрографический кодекс России. 2009. 200 с.
4. Boyton W.V. // Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson P. (ed), Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, 1984. P. 63.
5. Sun S., McDonough W.F. // Geol. Soc. Special Publ. 1989. № 42. P. 313.

СТАБИЛЬНЫЙ ТРЕУГОЛЬНИК $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMnO}_4$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MnO}_4$

© **М. О. Шашков, Е. И. Фролов, И. К. Гаркушин**

Самарский государственный технический университет

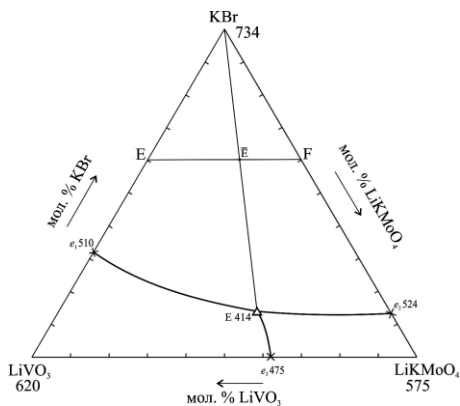
Поиск и оптимизация новых источников тепловой энергии являются приоритетными задачами физико-химического анализа. Для создания энергетически выгодных химических источников тока необходимо нахождение составов, состоящих из различного сочетания компонентов. Физико-химическое исследование системы, в которую входят несколько компонентов, позволяет получить состав образцов с необходимыми свойствами.

Исследование проводилось методом дифференциального термического анализа (ДТА). Датчиком температуры служила Pt-Pt/Rh (10 % Rh) термопара, в качестве регистрирующего прибора использовали автоматический потенциометр КСП-4. Скорость нагревания (охлаждения) образцов составляла 12–15 град/мин.

Индифферентным веществом служил свежепрокаленный Al_2O_3 . Системы изучены в интервале температур 400–750°C. Все составы выражены в мол. %, температуры – в °C. Массы навесок составляли 0.3 г. Исходные реактивы квалификации «хч» (LiBr , KBr , LiVO_3) и «чда» (KVO_3 , Li_2MoO_4 , K_2MoO_4) были предварительно обезвожены и прокалены. Контроль чистоты реактивов осуществляли методами рентгенофазового анализа (установка ДРОН-3.0, CuK_α -излучение, Ni - β -фильтр) и ДТА.

Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из [1, 2]. Все двухкомпонентные системы являющиеся элементами ограничения, исследованы в работах [3–5]. Были проверены три двухкомпонентные системы: KBr-LiVO_3 , KBr-LiKMoO_4 и $\text{LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$. По всем системам приняты данные [3–5]. Системы являются эвтектическими, расхождений по температурам и составам не выявлено.

Экспериментально изучена трехкомпонентная система $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$, треугольник составов которой представлен на рисунке.



Треугольник составов системы $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ и расположение политермического разреза EF .

Для нахождения тройной эвтектики в системе $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ выбран политермический разрез E [$\text{KBr} - 60\%$; $\text{KVO}_3 - 40\%$] – F [$\text{KBr} - 60\%$; $\text{LiKMoO}_4 - 40\%$].

Стабильный секущий треугольник $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ имеет температуру тройной эвтектики, равную 414°C.

Литература

1. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. Вып. 10. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 300 с.
2. Термические константы веществ. / Под ред. Глушко В.П. Вып. 10. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. 443 с.
3. *Золотухина Е.В., Губанова Т.В., Гаркушин И.К.* // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 52, № 12. С. 2095.
4. *Шашков М.О., Фролов Е.И. Гаркушин И.К.* // X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. Сб. трудов. Т. 2. Самара: Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 2013. 332 с.
5. *Мальшева Е.И., Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2011. Т.54, № 12. С. 26.

СЕКЦИЯ 4

**ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ
И СОСТОЯНИЯ БИОСИСТЕМ, МЕТОДЫ
БИОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ.
ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЙ
МОНИТОРИНГ**

ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ АЛТАЙСКОГО КРАЯ В УСЛОВИЯХ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ В ЦЕЛЯХ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ МЕРОПРИЯТИЙ

© **Б. А. Баландович, О. И. Швед**

*Алтайский государственный медицинский университет,
г. Барнаул*

Питание – один из важнейших факторов, определяющих здоровье населения. По данным Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ) состояние здоровья человека на 70 % определяется образом жизни и питанием.

В 1998 году в России впервые была принята Концепция государственной политики в области здорового питания. Для обеспечения этого стратегического направления необходимо постоянно оценивать качество продуктов питания, производимых и реализуемых на территории различных субъектов Российской Федерации, в том числе и в таком аграрном регионе как Алтайский край.

Проведение гигиенической оценки качества продуктов питания в Алтайском крае необходимо вследствие того, что на территории данного административного субъекта РФ актуальна проблема воздействия на организм человека некачественных пищевых продуктов, вследствие чего у человека возникают различные алиментарные и инфекционные заболевания органов пищеварения (кишечные инфекции), включая пищевые отравления микробной природы. Комплексную гигиеническую оценку и последующую экспертизу продуктов питания по показателям безопасности в регионах в основном проводят аккредитованные лаборатории центров гигиены и эпидемиологии. На основании проведенных испытаний при условии подтверждения безопасности продуктов питания возможно получение сертификатов соответствия.

Гигиеническая оценка продукции проводится на соответствие продуктов питания Техническим регламентам Таможенного союза. Процедура введения в действие Технических регламентов

Таможенного Союза на территории Российской Федерации началась в 2012 году. Это связано с формированием единого экономического пространства и устранением любых таможенных барьеров между Россией, Белоруссией и Казахстаном.

В результате проведенных лабораторных исследований в крае установлены группы продуктов питания, наиболее подверженные загрязнению химической и биологической природы. В основном это не соответствующие гигиеническим нормативам по санитарно-химическим показателям кулинарные изделия, вырабатываемые по нетрадиционной технологии (суши, роллы, лаваш), грибы, безалкогольные напитки, сахар, жировые растительные продукты. К группам продуктов, не соответствующих гигиеническим нормативам по микробиологическим показателям, в крае относятся грибы, биологически активные добавки, дикорастущие пищевые продукты, рыба, рыбопродукты и др.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что эффективность проводимых в крае профилактических мероприятий, предотвращающих попадание химических, биологических агентов в пищевые продукты, в настоящее время недостаточна и требует разработки и внедрения новых методов профилактики. Также необходимо внедрение в лабораторную практику новых методов исследования содержания ксенобиотиков химической, микробиологической и радиационной природы в пищевых продуктах.

Планируется внедрение в 2014 году в лабораторную практику нового лабораторного метода – определение энтеротоксина в молочной продукции, что позволит повысить эффективность выявления на территории края некачественной пищевой продукции и вовремя повышать эффективность проводимых профилактических мероприятий.

КОНЦЕПЦИЯ АНАЛИЗА ЗАБОЛЕВАЕМОСТИ НАСЕЛЕНИЯ ОБЛАСТНОГО РЕГИОНА И ЕЕ СВЯЗЕЙ С ПРИРОДНЫМИ И АНТРОПОГЕННЫМИ ФАКТОРАМИ

© В. В. Бецелюк

*Национальный университет
биоресурсов и природопользования Украины, г. Киев, Украина*

Главными этапами эколого-географических и медико-географических исследований, направленных на реализацию мероприятий по улучшению здоровья населения конкретной территории, профилактики болезней, зависящих от экологических факторов, выступают: а) сбор информации; б) формирование статистических массивов информации о состоянии исследуемой территории и здоровья населения; в) аналитический; г) интегративный (факторный анализ, моделирование, медико-географическая оценка территории); д) медико-географическое районирование и обоснование оздоровительных мероприятий [1; 2, с дополнениями автора].

Нами предлагается методика оценки медико-экологического риска по материалам сравнения количественных показателей медико-экологической напряженности административно-территориальных единиц районного уровня в пределах региона Волынской области. Преимущество данного метода обусловлено экономией человеческих и финансовых ресурсов для подготовки наиболее трудоемкой части этого типа исследований – сбора статистических материалов для создания информационных массивов данных. Благодаря мониторингу статистических баз данных, которые создавались в областных центрах медицинской статистики и департаментах экологии, возможно выделение комплекса детерминирующих факторов, объединяющих экологические и медико-демографические показатели. Мультифакторность такого анализа имеет определенные сложности, вытекающие из свойства организма человека компенсировать негативные внешние воздействия, когда только через некоторое время (после декомпенсации) происходит статистический (в измерении региона) стресс, свидетельствующий

об ухудшении медико-географической ситуации. После накопления определенного критического уровня воздействий факторов проявляется декомпенсация и всплеск корреляции вредного влияния с его медицинскими последствиями, который через определенное время может и уменьшиться. Происходит волнообразное колебание заболеваемости с периодом от 2–3 лет (для краткосрочных заболеваний) до 6–7 лет (для таких нозологий, как новообразования или аномалии развития, болезни крови и др.). Поэтому возникает необходимость темпорального анализа [1] детерминаций медико-демографических показателей экологическими антропогенными факторами (со смещением на 3–4 года экологических показателей в прошлое).

На заключительном этапе оценки предлагается выполнять ранжирование административных районов с помощью сравнительной методики на основании показателя комплексного медико-экологического риска района [3].

Эта методика позволяет упростить процесс управления техногенным воздействием на среду жизнедеятельности человека по административно-территориальному принципу и уменьшить риск заболеваемости населения «экологическими» [4] болезнями.

Реализация на практике данной методики позволяет получить оценку медико-географической ситуации и ранжировать административные районы по преобладающим негативным экологическим факторам и медико-экологическому риску.

Литература

1. Барышников И.И. // Токсикол. вестн. 1996. № 4. С. 10.
2. Волкова Л.А., Кушнірук Ю.С. // Вісник Рівненського державного технічного університету. Рівне: РДТУ. 2002. № 3 (16). С. 3.
3. Фельдман Е.С. Медико-географическое исследование территории Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1977. С. 13.
4. Linkage methods for environment and health analysis. General Guidelines. WHO, Geneva, 1996. P. 126.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБЛЕПИХИ В СОСТАВЕ ФИТОЧАЯ

© А. М. Дамдын-оол, Ч. Э. Тарый, У. С. Ооржак
Тувинский государственный университет, г. Кызыл

В качестве целебного растения облепиха использовалась с древних времен. Общеизвестно, что облепиховое масло является ценным поливитаминным препаратом, обладающим широким спектром фармакологического действия.

В настоящее время различные растения активно используются в составе фиточаев. Состав чаев может быть настолько разнообразным, что дает простор для фантазии. Особенно много рецептов травяных чаев сохранилось в сельских местностях. Для приготовления травяного чая заваривают либо одно растение, либо несколько, получая так называемую фитокомпозицию. Такой комплексный напиток обладает более сильным биологическим действием и имеет лучший вкус [1]. В связи с этим представляет интерес составление фиточая на основе плодов облепихи крушиновидной, произрастающей на территории участка сельскохозяйственного факультета ТувГУ. Проведенные ранее исследования по изучению элементного состава плодов облепихи показали, что содержание тяжелых металлов в них не превышает ПДК, и они могут быть рекомендованы в составе различных фиточаев [2]. Учитывая физиологические и лекарственные свойства растений, а также их применение в народной и официальной медицине, была предложена фитокомпозиция на основе плодов облепихи и шиповника, а также листьев брусники и смородины.

Целью работы являлось изучение химического состава фиточая на основе плодов облепихи. Для проведения исследований были отобраны листья брусники обыкновенной, черной смородины и плоды облепихи крушиновидной, шиповника иглистого. Анализ водорастворимых витаминов проводили стандартными методиками по Государственной Фармакопее [3, 4].

Аскорбиновую кислоту относят к природным антиоксидантам, поэтому осуществляли ее определение в составе полученной композиции. Установлено, что содержание аскорбиновой кислоты составляет 47.68 мг % на а.с.с.

Известно, что тиамин необходим для нервной системы, стимулирует работу мозга, улучшает переваривание пищи, особенно углеводов, участвует в жировом, белковом и водном обмене. Пиридоксин рассматривают как сочетание трех индивидуальных веществ: пиридоксола, пиридоксаля и пиридоксамина. Каждый из них обладает свойствами витамина. Содержание тиамина и пиридоксина в фитокомпозиции составляет 2.17 мг % и 5.30 мг % на а.с.с., соответственно.

С помощью спектрального анализа в составе чая обнаружены такие элементы, как калий, натрий, кальций, магний и железо. Больше всего в композиции содержится кальция (более 10 % на а.с.с.), а меньше всего – железа (0.1–0.2 % на а.с.с.).

Получены водные и спиртовые экстракты фиточая при разных температурных режимах. Повышение температуры способствует увеличению количества экстрактивных веществ и водорастворимых витаминов. По сравнению с водными вытяжками спиртовые вытяжки содержат больше экстрактивных веществ. Это означает, что этиловый спирт более эффективен как извлекатель.

Таким образом, составленная композиция имеет хорошую извлекаемость как в водной, так и в спиртовой среде. Полученные водные и спиртовые вытяжки богаты полезными биологически активными веществами. В домашних условиях их можно легко приготовить и использовать в качестве настоев или фиточая.

Литература

1. Ооржак У.С., Ооржак А.В., Соднам Н.И. и др. // Вестник ТывГУ. 2011. № 2. С. 82.
2. Тарый Ч.Э. // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий. Материалы XVI Международной научной школы-конференции. Абакан, 2012. С. 161.
3. Государственная фармакопея СССР. XI изд-е. Вып. 1. Общие методы анализа. М., 1987. 389 с.
4. Государственная фармакопея СССР. В 2 т. 11-е изд. М., 1989. 389 с.

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО БЛАГОПОЛУЧИЯ ТЕРРИТОРИИ ПО СОСТОЯНИЮ БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ

© **А. А. Дружинин, М. А. Попкова**

*Национальный исследовательский Южно-Уральский
государственный университет, г. Челябинск*

Данная работа направлена на изучение асимметрии листьев березы повислой, произрастающей в природных и антропогенных условиях.

Объектом исследования является флуктуирующая асимметрия березы повислой. Береза повислая (лат. *Bétula péndula*) — дерево рода Береза. Другие названия: береза бородавчатая (лат. *Bétula verrucósa*), береза плакучая, береза повисшая; береза европейская белая.

Цель работы – изучение показателя флуктуирующей асимметрии листовой пластинки березы повислой в природных и антропогенных условиях.

В настоящее время величина флуктуирующей асимметрии билатеральных морфологических структур листа березы повислой широко используется для оценки уровня загрязнения окружающей среды [1]. Важной особенностью флуктуирующей асимметрии является то, что ее уровень в природных популяциях подвержен существенным колебаниям в зависимости от условий внешней среды. При неблагоприятных абиотических условиях ненаправленные различия между правой и левой сторонами организма увеличиваются. Таким образом, показатель флуктуирующей асимметрии может служить показателем состояния популяции в той или иной экологической обстановке [2].

Для изучения данного показателя листовой пластинки березы повислой нами использована методика В.М. Захарова (2000 г.). Сбор материала производился с учетом вида растения, времени сбора, условий произрастания, возраста дерева, положения листьев в кроне. У березы были использованы листья только с укороченных побегов. По показателю асимметричности организма разработана пятибалльная шкала отклонения от нормы (Захаров В.М., Крысанов Е.Ю., 1996).

В соответствии с существующей методикой сбора и обработки материала произведены измерения листьев, сняты показания пяти параметров листа березы повислой (длина, ширина, расстояние между жилками, расстояние между концами жилок, угол) и проведены необходимые вычисления.

На территории г. Челябинск за период 2012–2013 гг. собрано и проанализировано 500 листьев из точек сбора с разной антропогенной нагрузкой. Проведены исследования листовых пластин березы повислой, произрастающей на следующих площадках:

- район «Шершнеvский бор»;
- район «ЧМК (около проходной)»;
- район «ЧМК (170 м от ДК Металлургов)»;
- район «Завод Теплоприбор»;
- район «Каштакский бор».

Согласно полученным результатам, значение асимметричности листа березы повислой в районах исследования в целом соответствует условной норме, за исключением района ЧМК, где величина асимметричности характеризует экологическое состояние указанных точек, как средний уровень отклонения от нормы. На наш взгляд, это может быть связано со стрессирующим действием на березу повислую как со стороны антропогенных, так и со стороны естественных факторов.

- Район «Шершнеvский бор» – 1 балл;
- район «ЧМК (около проходной)» – 3 балла;
- район «ЧМК (170 м от ДК Металлургов)» – 3 балла;
- район «Завод Теплоприбор» – 1 балл;
- район «Каштакский бор» – 1 балл.

Литература

1. *Захаров В.М., Чубинишвили А.Т., Дмитриев С.Г. и др.* // Здоровье среды: практика оценки. Центр экологической политики России. 2000. С. 320.
2. *Захаров В.М., Кларк Д.М.* // Биотест: интегральная оценка здоровья экосистем и отдельных видов. М.: Московское отд. Межд. фонда «Биотест», 1993. С. 68.

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ТРАВЕРТИНОВ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОСТОЧНЫХ САЯН

© **Е. С. Кашкак**¹, **Э. В. Данилова**²

¹ Бурятский государственный университет

² Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН

г. Улан-Удэ

Определен микроэлементный состав в травертинах минеральных источников Жойган и Хойто-Гол (Восточный Саян). Эти источники относятся к низкотемпературным углекислым гидротермам с низкой минерализацией и нейтральными значениями рН. Характерной особенностью источников Хойто-Гол является наличие в воде большого количества сероводорода (23.8 мг/дм³) и малое содержание солей железа по сравнению с источниками Жойган. Содержание общего железа в минеральных источниках Жойган составляло от 1.4 до 3.7 мг/дм³ в воде и до 350 мг/дм³ в донных отложениях, в то время как растворимый сульфид в них практически отсутствовал. Углекислые воды Восточных Саян образуют травертиновые платформы, возникновение которых обусловлено извлечением кальция из изверженных пород и последующим осаждением карбонатов. В образовании травертиновых отложений определяющая роль отводится деятельности цианобактериальных матов. Цианобактерии удаляют неорганический углерод из раствора и нарушают карбонатное равновесие [1]. В микробных матах зеленого цвета доминировали цианобактерии видов *Phormidium tenue*, *Phormidium valderiae* и *Oscillatoria tenuis f. woronichiniana*. Цианобактериальный мат черного цвета из пробы Jg 2 представлен видом *Oscillatoria nigra*. В пробе Jg 1 цианобактерии не выявлены, что связано с отсутствием солнечного света, максимальная глубина проникновения которого составляет 2 мм.

Важным фактором для функционирования микробного сообщества является количество органического вещества (C_{орг}), источника углерода для органотрофных бактерий. Из таблицы видно, что наибольшее содержание органического вещества выявлено в травертинах, в которых развивается толстый зеленый

мат (3.24 и 3.51 %), а также в травертине под слоем изумрудно-зеленого мата (2.99 %). Минимальное содержание (0.29 %) органики обнаружено в травертине, отобранном на глубине 5 см от поверхности. В зависимости от $C_{орг}$ в травертинах меняется содержание химических элементов. Во всех исследованных образцах заметно преобладало содержание бария (170–1800 г/т) и стронция (680–2300 г/т), а также выявлено значительное количество цинка (14–37 г/т) и меди (5.6–33 г/т). В минимальных количествах были обнаружены таллий, молибден и серебро.

Микроэлементный состав травертинов Хойто-Гол, г/т

	Jg-4 Травертин под толстым зеленым матом	Hg-5 Травертин под слоем зеленого мата	Jg-3 Травертин под слоем изумрудно- зеленого мата	Jg-2 Травертин под слоем черного мата	Jg-1 Травертин, отобранный на глубине 5 см от поверхности
$C_{орг}$, %	3.51	3.24	2.99	0.31	0.29
Ba	960	170	940	1300	1800
Sr	2400	680	2300	2100	2000
Zn	35.0	19.0	37.0	14.0	27.0
Cu	16.0	33.0	16.0	5.6	14.0
Be	15.0	18.0	15.0	3.1	2.8
Ni	12.0	7.3	12.0	4.6	2.9
V	11.0	5.1	9.7	2.2	2.6
Ge	7.8	9.7	7.8	0.7	1.4
Pb	7.5	3.2	5.5	1.8	1.5
Cr	6.9	4.1	5.5	1.4	1.3
Co	3.5	0.76	3.6	2.0	1.7
B	2.4	4.4	2.0	1.9	2.0
Sn	1.9	1.6	1.0	1.9	1.8
Tl	0.25	0.54	0.42	0.5	0.28
Mo	0.43	0.14	0.14	0.2	0.06
Ag	0.1	0.06	0.13	0.16	0.19

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о наличии достаточно большого спектра микроэлементов в травертинах минеральных источников Восточных Саян. Увеличение концентрации микроэлементов связано со способностью

цианобактериальных матов служить своеобразным фильтром, осаждая на себе определенные элементы.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 12-04-98079-р_сибирь а, БГУ 2013–2014 гг., Интеграционных грантов СО РАН № 5, № 94.

Литература

1. *Намсараев З.Б., Горленко В.М., Намсараев Б.Б., Бархутова Д.Д.* Микробные сообщества щелочных гидротерм. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 111 с.

СОЗДАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СЕНСОРА ДЛЯ МОНИТОРИНГА СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СРЕД

**© Е. В. Кошелева, Л. А. Калинина, А. О. Мякишев,
Ю. Н. Ушакова**

Вятский государственный университет, г. Киров

Серосодержащие газы токсичны, обладают высокой химической активностью, поэтому определение их концентрации в различных средах – весьма актуальная задача. Особенностью предлагаемой электрохимической составляющей сенсора является использование в качестве чувствительной мембраны сульфидпроводящих твердых электролитов (ТЭ), чувствительных к изменению состава газовой среды, содержащей H_2S и/или SO_2 .

Благодаря высоким анионным и низким электронным числам переноса в качестве мембраны был выбран ТЭ на основе титратта кальция, допированного сульфидом иттрия (CaY_2S_{4-x} мол. % Yb_2S_3 , $0 < x < 16$ мол. %).

Тестировались электрохимические составляющие сенсора типа:

$C | Bi, Bi_2S_3 | CaY_2S_{4-x}$ мол. % $Yb_2S_3 | H_2S (SO_2), Ag | C$,

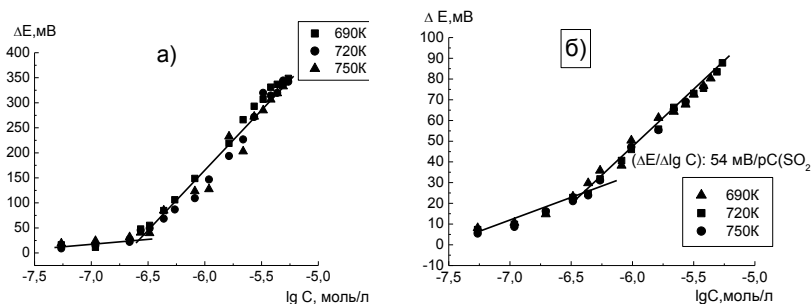
где Bi, Bi_2S_3 – электрод сравнения, потенциал которого остается величиной фиксированной вследствие постоянства парциального давления паров серы при заданной температуре. В качестве рабочего электрода используется смесь детектируемого серосодержащего газа с аргоном на границе «графит – ТЭ».

За счет разницы парциальных давлений над рабочим электродом и электродом сравнения ЭДС ячейки задается уравнением Нернста:

$$E = \frac{2.3RT}{2zF} \frac{P_{S_2}'}{P_{S_2}''},$$

В качестве сигнала электрохимической составляющей сенсора принимается величина ΔE , равная изменению значения потенциала от равновесного до экстремального. При введении сероводорода в измерительную ячейку происходит резкое уменьшение ЭДС цепи, а при введении диоксида серы, наоборот, – резкое увеличение ЭДС. Данный факт связан с различными значениями парциальных давлений детектируемых газов по отношению к электроду сравнения ($P_{H_2S} > P_{ЭС} > P_{SO_2}$) при одинаковом количестве электронов, участвующих в процессе ($6\bar{e}$).

На рисунке приведены зависимости $\Delta E = f(\lg C_{\text{газа}})$, полученные при различных температурах.



Калибровочные зависимости на сероводород (а) и диоксид серы (б) в интервале температур 690–750 К.

При концентрациях серосодержащих газов порядка $(2.5-27) \cdot 10^{-7}$ моль/л калибровочные зависимости претерпевают излом. Понижение чувствительности ($d\Delta E/d\lg C$) сенсора ниже точки излома можно объяснить протеканием замедленной стадии адсорбции, сопровождающейся хемосорбцией. При этом подвижность носителей мала, и процесс целиком лежит в области адсорбционной кинетики.

Определение минимальной концентрации диоксида серы и сероводорода, которую возможно определить с помощью изучаемой электрохимической составляющей сенсора, проводили путем разбавления газа. В определенном интервале концентраций наблюдается воспроизводимая зависимость сигнала датчика, а при ббльшем разбавлении сигналы датчика воспроизводятся слабо и не подчиняются теоретической модели. Одной из причин может являться увеличение погрешности при многократном разбавлении газа.

Таким образом, результаты работы показали возможность использования электрохимической составляющей сенсора на основе сульфидпроводящей мембраны для мониторинга серосодержащих сред: диоксид серы в области $3.0 \cdot 10^{-9}$ – $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л и сероводород в области $3.0 \cdot 10^{-8}$ – $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЧИВОСТИ РАКОВИН ПОПУЛЯЦИЙ ЛУЖАНКИ ОБЫКНОВЕННОЙ (*VIVIPARUS VIVIPARUS*) ОЗЕРА ИЛЬМЕНСКОЕ

© И. В. Машкова, Н. Е. Артемьев

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Изучение динамики изменчивости количественных признаков в природных популяциях – одно из основных направлений популяционно-биологических исследований. Изучение изменчивости количественных признаков позволяет оценить роль генотипа и среды в формировании изменчивости особей в естественных популяциях [1, 2].

Наши исследования проводились в 2011–2013 гг. по берегам озер Ильменское и Аргаяш. Сбор моллюсков осуществляли по общепринятым методикам; всего было промерено более 400 экз.

Озеро Ильменское расположено на южной границе Ильменского заповедника и находится на административной территории г. Миасса. Озеро Аргаяш – небольшое, расположено в южной части заповедника.

При описании геометрии раковины использовали следующие промеры: высота раковины – расстояние от вершины до самой удаленной точки базального края устья; ширина раковины – размер раковины в самом широком ее месте; длина раковины; высота устья; ширина устья. Также было посчитано количество завитков. Для построения вариационной кривой и проведения расчетов по каждому признаку производили разбивку на классы. Классовый интервал определяли в зависимости от объема выборки.

В результате произведенных замеров и расчетов выяснили, что высота раковины характеризуется большой вариабельностью. Сравняя коэффициент изменчивости признаков, отметили, что вариабельность высоты раковины (27.7 %) выше вариабельности количества завитков (12.8 %). Следовательно, изменчивость высоты раковины позволит оценить роль генотипа и среды в формировании раковин моллюсков в естественных популяциях, а также определить критерии классификации различных форм изменчивости.

Исследования изменчивости метрических конхологических параметров Лужанки обыкновенной (*V. viviparus*), населяющей рекреационные и заповедные биотопы озер Аргаяш и Ильменское Чебаркульского района Челябинской области, показали, что количественные морфологические признаки высоты раковины характеризуются непрерывной изменчивостью, на которую существенно влияют экологические факторы. Улитки из исследуемых популяций достоверно различаются по размерам (выборки расположены в направлении уменьшения размеров раковин) соответственно испытываемой антропогенной нагрузке: оз. Ильменское: Залив – Мостки – Кордон – Сев. берег – Поселок; оз. Аргаяш: Ю.-В. берег – Юж. берег.

Сравнивая полученные органолептические данные по некоторым показателям качества воды изучаемых станций с размерами раковин моллюсков, отметили зависимость крупных размеров раковин и относительной чистоты воды в этих точках. Наиболее сбалансированной популяцией является микропопуляция станции «Залив» озера Ильменское, т.к. в составе популяции присутствуют все возрастные категории.

Установлено, что факторная структура изменчивости морфометрических показателей раковин популяций вида, населяющих нетронутые антропогенным фактором биотопы, характеризуется нормальным распределением и одновершинной кривой.

Литература

1. *Ростова Н.С.* // Современное состояние и пути развития популяционной биологии. Материалы X Всероссийского популяционного семинара. Ижевск, 2008. С. 51.
2. *Мелехова О.П.* Биологический контроль окружающей среды. Биоиндикация и биотестирование. М.: Академия, 2008. 287 с.
3. *Винарский М.В., Андреев Н.И., Каримов А.В.* // Экология. 2007. № 5. С. 369.

БИОРАЗНООБРАЗИЕ ФИТОПЛАНКТОННОГО СООБЩЕСТВА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ КАЧЕСТВА ВОДЫ ОЗЕРА ИЛЬМЕНСКОЕ (ЧЕЛЯБИНСКАЯ ОБЛАСТЬ)

© **И. В. Машкова, Д. Ю. Пилькевич, Е. А. Павлова**

Южно-Уральский государственный университет, г Челябинск

Нарастающее антропогенное воздействие на природные комплексы стало причиной, по которой водные ресурсы истощаются. Процессы воспроизводства водных ресурсов ослабляются в результате их чрезмерной эксплуатации и загрязнения, а также уничтожения компонентов природных систем: главным образом растительности в прибрежных районах и на водосборных бассейнах, необходимых для жизнедеятельности сообществ организмов в природных экосистемах, в т.ч. гидроэкосистемах [1].

Озеро Ильменское расположено на южной границе Ильменского заповедника и находится на административной территории г. Миасса. Относится к средним озерам по площади, общая длина озера 3.4 км при наибольшей ширине в 1.8 км [2].

Один из методов, позволяющих адекватно оценить состояние водоема, – биотестирование по водным организмам. Он дает частную оценку среды, касающуюся лишь объекта тестирования.

Водоросли, являясь автотрофами, составляют основу трофической пирамиды и, следовательно, первыми участвуют в утилизации трофического базиса экосистемы, потребляя для построения органического вещества биогенные соединения азота и фосфора. Интенсивность биогенной нагрузки отражается не только на обилии развивающихся на этой базе водорослей, но также и на их видовом составе. Именно эти характеристики водорослей – изменение численности и видового состава при изменении трофической базы – используются в биоиндикационных методах [3].

В работе использован маршрутный метод и стандартные гидробиологические методики.

Исследования видового состава и количественных характеристик фитопланктона водоема проводились в 2011–2013 гг. Выбор точек исследования обусловлен значительными расхождениями в степени антропогенного воздействия, видового и количественного составов фитопланктонных организмов [4]. Установлено, что уровень эвтрофированности оз. Ильменское в 2013 г. вырос по сравнению с 2011 г. Количество токсиносинтезирующих бактерий увеличилось, что неблагоприятно сказалось на экологической обстановке водоема.

В ходе анализа фитопланктонного сообщества организмов, относящихся к различным зонам сапробности по станциям, отметили, что соотношение организмов различных зон сапробности несколько смещается в сторону олигосапробов в участках с проточной водой. По-видимому, существующая аэрация обеспечивает выживаемость олиготрофов в этих участках, несмотря на слабую загрязненность воды.

В целом класс качества воды озера Ильменское по фитопланктону определяется как удовлетворительно чистая (умеренно загрязненная), по степени сапробности оценивается как β -мезосапробная, а само озеро по категории трофности – мезоэвтрофное. Причина этого, на наш взгляд, в том, что озеро в настоящее время испытывает на себе небольшую антропогенную нагрузку. Также в озере интенсивно идут процессы естественного старения.

Литература

1. *Крупнова Т.Г., Кострюкова А.М., Машкова И.В., Ракова О.В.* // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18, № 3. С. 878.
2. *Буторина Л.А., Поляков В.О.* Ильменский заповедник. Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1991. 159 с.
3. *Барина С.С., Медведева О.В., Анисимова Л.А.* Биоразнообразия водорослей-индикаторов окружающей среды. Тель-Авив: Pilies studio, 2006. 498 с.
4. *Кострюкова А.М., Крупнова Т.Г., Машкова И.В.* // Молодой ученый. 2013. № 4. С. 156.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗООГИДРОБИОНТОВ В МОНИТОРИНГЕ ОЗЕР ИЛЬМЕНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАПОВЕДНИКА

© **И. В. Машкова**¹, **О. Д. Тимошенко**², **К. Е. Литус**²

¹ Южно-Уральский государственный университет

² Уральский государственный университет физической культуры
г. Челябинск

Важнейшей составной частью экологического мониторинга окружающей природной среды является биомониторинг – система наблюдений, оценки и прогноза различных изменений в биоте, вызванных факторами антропогенного происхождения. Современный мониторинг водоемов ограничивается проведением анализов физико-химических свойств воды, что не дает полной картины экологического состояния водных объектов. Проведение гидробиологических исследований позволяет не только расширить зону мониторинга, но и определить степень влияния загрязнения на биоту водоемов. Главная идея биомониторинга состоит в том, что водные организмы отражают сложившиеся в водоеме условия среды, и те виды, для которых эти условия неблагоприятны, выпадают, заменяясь новыми видами с иными потребностями [1].

Цель настоящей работы – определение загрязненности водоемов методами биоиндикации. Для исследований выбраны два водоема:

озера Аргаяш и Ильменское. Озера расположены на Восточно-Уральской равнине у южного склона Ильменского хребта и имеют эрозионно-тектоническое происхождение. Озеро Аргаяш полностью расположено на территории Ильменского государственного заповедника. Озеро Ильменское находится южнее первого, на административной территории города Миасса, лишь небольшая часть юго-восточного побережья является заповедной. На западном берегу озера расположены две базы отдыха, на северном – жилой поселок и нефтебаза. Недалеко от восточного побережья находится тальковый комбинат, и проходят железная и автомобильная дороги [2].

В летний период 2013 года проводились отборы проб зоопланктона на вышеописанных водоемах с целью определения классов сапробности воды. Озеро Аргаяш выбрано в качестве условно эталонного водоема, не подвергаемого значительным вредным внешним воздействиям. Озеро Ильменское рассматривалось как водоем, испытывающий антропогенную и техногенную нагрузки. В связи с этим выбор точек отбора проб из озера Ильменское обосновывался степенью нагрузки. Сбор и обработку материала проводили по общепринятым методикам [3].

Оценка сапробности воды озера Аргаяш по зоопланктону позволяет его охарактеризовать как переходное от чистого к удовлетворительно чистому, так как сапробность воды в озере является переходной от олигосапробной к β -мезосапробной. Оценка сапробности воды озера Ильменское по зоопланктону позволяет отнести его по классу качества к удовлетворительно чистой, так как вода в озере относится к β -мезосапробной.

Проведенные исследования показывают, что изменение класса качества воды может быть и не связано с антропогенным воздействием и происходит в результате естественного старения водоема. Именно этот процесс и протекает в озере Аргаяш, на которое не оказывается антропогенное воздействие, так как оно расположено на территории Ильменского заповедника. В свою очередь, класс качества воды озера Ильменское напрямую зависит от антропогенного воздействия. Антропогенную нагрузку на озеро Ильменское оказывают: на западном берегу озера – две базы отдыха, на северном – жилой поселок и нефтебаза, недалеко от восточного побережья – тальковый комбинат, железная

и автомобильная дороги. Зоопланктон с его индикаторными свойствами может использоваться в качестве объекта мониторинга водных экосистем. Кроме того этот метод оценки качества воды считается по сравнению с химическим методом довольно дешевым.

Литература

1. *Машикова И.В., Машиков К.А.* // Матер. III Межд. науч.-практ. конф. «Современный проблемы водохранилищ и их водосборов»: в 4 т. Т. II. Химический состав и качество воды. Пермь, 2011. С. 144.
2. *Крупнова Т.Г., Кострюкова А.М., Машикова И.В., Ракова О.В.* // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. № 3. С. 878.
3. *Кострюкова А.М., Крупнова Т.Г., Машикова И.В.* // Молодой ученый. 2013. № 4. С. 156.

ЛИХЕНОИНДИКАЦИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

© **И. В. Машикова, А. Г. Щербина**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Один из специфических методов мониторинга загрязнения окружающей среды – биоиндикация, определение степени загрязнения геофизических сред с помощью живых организмов, биоиндикаторов [1]. Лишайники реагируют на загрязнение иначе, чем высшие растения. Долговременное воздействие низких концентраций загрязняющих веществ вызывает у лишайников такие повреждения, которые не исчезают вплоть до гибели их слоевищ. Кроме того, лишайники поглощают аэрозоли и газы всей поверхностью талломов, что также повышает их чувствительность к загрязнению, а периодически происходящая дегидратация талломов, позволяющая переживать лишайникам периоды засухи, приводит к росту концентрации загрязняющих веществ в талломах до высоких уровней [2]. Это, видимо, связано с тем, что лишайники возобновляют свои клетки очень медленно, в то время как у высших растений поврежденные ткани заменяются новыми достаточно быстро.

Цель нашей работы – определение качества атмосферного воздуха на территории Южного лесничества Ильменского заповедника.

Исследования основывались на использовании соотношений проективного покрытия ствола дерева лишайниками, суммарного количества видов лишайников, лишайников доминантного вида и рабочей шкалы, в которой приведена наиболее часто встречаемая последовательность исчезновения индикаторных лишайников по мере увеличения загрязнения. Для работы выбрана территория береговой линии двух озер: Ильменское и Аргаяш, научно-производственная база ИГЗ, территория отчуждения железнодорожного пути.

В связи с тем, что исследуемая территория Ильменского заповедника (Южное лесничество) расположена в непосредственной близости к г. Миасс, то на качество воздуха оказывает существенное влияние антропогенное воздействие. В городе насчитывается более пятидесяти предприятий, выбрасывающих загрязняющие вещества в атмосферу. Основными внешними загрязнителями атмосферного воздуха являются ОАО «УралАЗ», Миасский машиностроительный завод, Тургоякское рудоправление, ОАО «Миасстальк» и транспорт, которые выбрасывают до 20 тыс. тонн загрязняющих веществ ежегодно. В виду особенностей локализации источников загрязнения выбрана методика определения качества воздуха по проективному покрытию эпифитными лишайниками. В ходе выявления вида индикатора было отмечено, что с этой целью удобно использовать *Parmelia sulcata*. Этот выбор обусловлен тем, что семейство *Parmeliaceae* (4 рода 9 видов, 29.0 %) самое разнообразное в видовом отношении, менее разнообразно семейство *Usneaceae* (3 рода, 4 вида, 12.9 %) [3].

На основании метода лишеноиндикационного картирования на обследованной территории Ильменского заповедника были выделены три зоны, отличающиеся по степени загрязненности атмосферного воздуха: относительно чистая, умеренное загрязнение и критическая. Зоны с крайними характеристиками («нормальная» и «катастрофическая») на территории пунктов лишеноиндикационных исследований не выявлены. Наименьшая

степень загрязненности атмосферного воздуха по результатам лишеноиндикационных исследований отмечена для территории вблизи озера Аргаяш, которая характеризуется слабой степенью антропогенной нагрузки. Уровень умеренного загрязнения атмосферного воздуха отмечен для ряда пробных площадок на территории Научно-производственной базы. Кроме того, к «критической» зоне относится территория окрестностей железнодорожной станции 2008-й км.

Литература

1. Кострюкова А.М., Крупнова Т.Г., Машкова И.В. // Молодой ученый. М.: Молодой ученый, 2013. № 4 (51). Т. 1. С. 156.
2. Бязров Л.Г. Лишайники в экологическом мониторинге. М.: Научный мир, 2002. 336 с.
3. Машкова И.В., Попкова М.А., Щербина А.Г. // «Красная книга Челябинской области: состояние, сохранение, перспективы»: материалы научно-практической конференции. Челябинск, 2013. 82 с.

ЛИПИДНЫЕ БИОМАРКЕРЫ И СТРУКТУРА МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР ДЕЛЬТЫ СЕЛЕНГИ

© **Е. Ц. Пинтаева**

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

Липиды, включая жирные кислоты в различных формах, приобретают большой интерес с точки зрения экологического мониторинга. Необходимо отметить, что данная группа биохимических веществ отличается широким структурным разнообразием, обусловленным генетическим контролем и адаптацией к условиям среды при биосинтезе их живыми организмами. Эти особенности структуры и биосинтеза жирных кислот и липидов послужили базой для их широкого применения в качестве биомаркеров в различных биологических исследованиях, например, таксономии [1].

Для решения подобных задач был разработан и внедрен метод газо-хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) микробных маркеров [2]. Этот современный метод представляет значительные возможности для исследования структуры сообществ микроорганизмов, поскольку не требует культивирования.

Отбор проб донных отложений проводился из озер близ основного русла р. Селенги – протоки Харауз в период открытого русла с мая по сентябрь 2011 г.

Для идентификации всего компонентного состава выполняли полное сканирование. В липидной фракции донных отложений обнаружено и идентифицировано 91 соединение, среди которых определены специфические липидные маркеры, позволяющие идентифицировать различные группы микроорганизмов. Основные компоненты липидной фракции донных отложений – насыщенные жирные кислоты (доминирует гексадекановая кислоты, которая наряду с октадекановой кислотой является биологическим маркером фитопланктона) и мононенасыщенные (во всех образцах обнаружена 16:1d9 кислота – основной жирнокислотный маркер диатомовых водорослей) прямоцепочечные и разветвленные жирные кислоты. Присутствует ряд гидроксикислот (характерны только для грамтрицательных микроорганизмов), альдегидов (характерны только для грамположительных микроорганизмов), дикарбоновых кислот (характерны для высших растений, продукты гидролиза суберина), циклокислот (циклогептадекановая кислота присуща, в основном, энтеробактериям, а циклононадекановая – псевдомонадам, лактобациллам) и стеринов (β -ситостерол является одним из наиболее распространенных растительных стеринов, а холестерол встречается в некоторых диатомовых и динофитовых водорослях).

Для количественного определения химических маркеров микроорганизмов использовали режим регистрации селективных ионов (SIM). В результате исследований донных осадков водных объектов дельты р. Селенги методом МСММ выявлено, что структура микробного сообщества представлена 7 филумами (*Firmicutes*, *Proteobacteria*, *Actinobacteria*, *Cyanobacteria*, *Bacteroidetes*, *Chlamydiae*, *Acidobacteria*). Во всех изучаемых объектах доминировали бактерии двух филумов *Firmicutes*

и *Proteobacteria*, при этом распределение микроорганизмов по классам *Proteobacteria* выявило преобладание класса *Gammaproteobacteria*.

Литература

1. *Dalsgaard J., John M.St., Kattner G. et al. // Adv. Mar. Biol. 2003. Vol. 46. P. 225.*
2. *Osipov G.A., Turova E.S. // FEMS Microbiol. Rev. 1997. Vol. 20. P. 437.*

ЭМУЛЬСИОННЫЕ КОМПОЗИЦИИ ХАМАЗУЛЕНА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

© Л. Д. Раднаева^{1,2}, Д. В. Попов¹, Т. Э. Рандалова²,
Е. Ц. Пинтаева¹, С. В. Жигжитжапова^{1,2}

¹ *Байкальский институт природопользования СО РАН*

² *Бурятский государственный университет*

г. Улан-Удэ

В настоящей работе впервые получены эмульсионные композиции на основе хамазулена и триацилглицеринов кедрового масла, обладающие противовоспалительной и бактериостатической активностью. Исследована зависимость размеров капель дисперсной фазы и индекса полидисперсности от количества циклов гомогенизации высокого давления (ВД). Применение хамазулена в комбинации с кедровым маслом в различных фармацевтических композициях может быть использовано для ускорения заживления ран и интенсификации регенеративных процессов. Инкапсуляция активного компонента может уменьшить нежелательное взаимодействие его с другими ингредиентами [1]. Также сообщалось о повышенной антимикробной активности компонентов эфирных масел, заключенных в мицеллы, полученных с использованием ряда поверхностно-активных веществ [2, 3]. Большинство эмульсий косметического и медицинского назначения имеет размер частиц в диапазоне 0.3–2.0 мкм. В последние годы новый класс тонкодисперсных эмульсий привлекает большое

внимание исследователей. Это мелкодисперсные эмульсии со средним диаметром капель около 100 нм [4, 5].

Нами получены эмульсии со следующим соотношением фаз: 10 % – кедровое масло, 90 % – водная фаза, содержащая 2 % по массе поверхностно-активного вещества (Tween 80) [6]. Были приготовлены эмульсии без активного компонента, а также эмульсия, содержащая 5 % по массе хамазулена. Пре-эмульсии получены с помощью роторного диспергатора Ultra-Turrax T18 (КА, Германия) при обработке в течение 2 мин со скоростью 25000 об/мин. Последующая процедура получения еще более мелкодисперсных эмульсий включала несколько (1–9) стадий гомогенизации при давлении 2000 атм с помощью Nano DeBEE 30 (BEE Int., США).

Исследование размеров капель дисперсной фазы эмульсий, а также индекса полидисперсности выполнялось при помощи системы Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

С увеличением числа ступеней гомогенизации ВД размер капель дисперсионной фазы уменьшался, причем наибольший скачок наблюдался после первого цикла; дальнейшие обработки приводили к незначительному уменьшению размера. Аналогичная закономерность отмечена и для индекса полидисперсности частиц, приводя к достаточно узкому распределению по размерам частиц уже после первого цикла обработки. Не было выявлено значимой разницы в размерах частиц и индексах полидисперсности для эмульсий, содержащих активный компонент и без него. Хамазулен в использованной концентрации не оказывал существенного влияния на изучаемые параметры в процессе гомогенизации ВД. В то же время, обработка с помощью диспергатора эмульсии с активным компонентом обеспечивала средний размер частиц почти вдвое меньший (565.7 нм), чем для «пустой» эмульсии (961.3 нм), однако в первом случае распределение по размерам было шире (0.865), чем во втором (0.662). Это может быть вызвано изменением физико-химических свойств микрокапель масла при включении в них дополнительного гидрофобного компонента и изменением взаимодействия с молекулами ПАВ.

Литература

1. Weiss J., Gaysinsky S., Davidson M. et. al. // Global Issues in Food Science and Technology. 2009. P. 425.
2. Gaysinsky S., Davidson P., McClements D. et. al. // Food Biophys. 2008. Vol. 3. P. 54.
3. Gaysinsky S., Weiss J. // Stewart Posth. Rev. 2007. Vol. 4. P. 9.
4. McClements D. // Soft Matter. 2011. Vol. 7. P. 2297.
5. Windhab E., Dressler M., Feigl K. et. al. // Chem. Eng. Sci. 2005. Vol. 60. P. 2101.
6. Terjung N., Löffler M., Gibis M. // Food & Function. 2012. Vol. 3. P. 290.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЛОДОВЫХ ТЕЛ БАЗИДИОМИЦЕТОВ

© А. А. Сагар, У. С. Ооржак

Тувинский государственный университет, г. Кызыл

Высшие базидиальные грибы перспективны в качестве источников профилактических и лечебных средств. Особое внимание привлекают ксилотрофные базидиомицеты: *Fomitopsis officinalis* (Vill.: Fr.) Bond. et Sing. (трутовик лекарственный) и *Laetiporus sulphureus* (Bull. ex Fr.) Bond. et Sing. (серно-желтый трутовик). *Fomitopsis officinalis* состоит из мицелия, пронизывающего древесину, и плодового тела. Плодовое тело многолетнее, толстое, копытообразное или удлиненное с грязно-желтыми и коричнево-бурыми зонами. *Laetiporus sulphureus* имеет плодовое тело, состоящее из нескольких сросшихся веерообразных псевдошляпок, часто сидящих на одном общем основании. *Fomitopsis officinalis* и *Laetiporus sulphureus* вызывают красно-бурую деструктивную стволовую гниль, поражающую преимущественно ядровую часть ствола дерева. Заражение гнилью происходит через обломанные сучья, ожоги и раны на поверхности стволов. *Laetiporus sulphureus* способен продолжать свое развитие на мертвой древесине несколько лет после гибели дерева. В молодом виде *Laetiporus sulphureus* съедобен. Имеет приятный

грибной запах, кисловатый вкус [2]. Молодой, нежный и упругий используется в салатах, жареным, соленным и маринованным. Грибной фарш является вкусной начинкой для пирожков. Фарш из суховатой мякоти годится для яичной запеканки. В Германии и некоторых регионах Северной Америки блюда из трутовика серно-желтого считают деликатесными и гриб называют «древесным цыпленком» или «грибной курятиной» (*chicken of the woods, chicken mushroom*). Ранее проводились работы по установлению минерального состава *F. officinalis*, произрастающего на лиственнице сибирской из Курана [3], но отсутствуют сведения о составе *L. sulphureus*. В связи с этим представляли интерес изучение минерального состава и проведение сравнительного анализа базидиомицетов, произрастающих на территории республики Тыва.

Целью данной работы являлось определение содержания минеральных элементов плодовых тел базидиомицетов. Для проведения исследований были отобраны образцы плодовых тел *F. officinalis*, *L. sulphureus*, произрастающих на лиственнице и *I. obliquus*, произрастающей на березе (Тес-Хем, с. Куран). При отборе плодовых тел обеспечивалась необходимая представительность проб, позволяющая получить достоверные результаты. Определение минеральных элементов проводили с помощью полуколичественного спектрального анализа. Анализ плодовых тел грибов *F. officinalis* и *L. sulphureus*, произрастающих на лиственнице сибирской из одного места произрастания, показал, что в плодовых телах *L. sulphureus* содержание таких элементов как калий, натрий, магний варьирует незначительно, а содержание кальция в 2 раза больше, чем в плодовых телах *F. officinalis*. Выявлено, что в составе макроэлементов субстрата и плодовых тел трутовиков преобладают кальций (10 %), кремний (10 %) и магний (4 %). При этом содержание кальция в 2, а кремния и фосфора – в 3.3 раза выше, чем в субстрате. Видимо, происходит накопление этих элементов в плодовых телах грибов. Установлено, что в трутовике лекарственном преобладают бор, цинк, никель, медь, свинец, а в серно-желтом трутовике – марганец и серебро. Вероятно, каждый гриб независимо от идентичности состава с субстратом накапливают именно те элементы, в которых они нуждаются для осуществления обмена веществ собственного

организма. Таким образом, проведенные исследования показали, что элементный состав плодовых тел высших базидиомицетов *F. officinalis* и *L. sulphureus*, произрастающих в одинаковых условиях, отличается незначительно.

Литература

1. Рабинович М.Л., Болобова А.В., Кондращенко В.И. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов. М.: Наука, 2001. 261 с.
2. Капич А.Н., Гвоздкова Т.С., Квачева З.Б. и др. // Успехи медицинской микологии. 2004. № 3 С. 146.
3. Ооржак У.С., Ушанова В.М., Репах С.М. // Вестник СибГТУ. 2003. № 1. С. 76.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПАРМЕЛИИ ЛИСТОВОЙ

© А. Д. Санчий, У. С. Ооржак

Тувинский государственный университет, г. Кызыл

Пармелия листовая представляет собой многолетнее растение из семейства пармелиевых, состоящее из двух организмов: один из них относится к группе грибов, другой – к зеленым водорослям. В Азии, Америке и на севере Европы местное население издавна употребляет некоторые виды лишайниковых в пищу. Во Франции, учитывая способность лишайников набухать и образовать студень, применяют цетрарию исландскую для приготовления мармелада. Жители Мурманской области и Карелии также готовили из отваров исландского моха густые кисели, желе с добавлением к ним ягодных соков [1]. В народной медицине пармелию называют порезной травой. Ее отвар обладает вяжущим, бактерицидным, антисептическим, кровоостанавливающим и хорошим ранозаживляющим действием при различных желудочно-кишечных заболеваниях, поносах и язве желудка. При туберкулезе легких населением Казахстана применялся отвар пармелии с молоком. Это говорит о хорошем бактерицидном свойстве лишайника,

которое зависит от наличия в нем различных биологически активных веществ.

Биологически активные вещества лишайников можно разделить на две большие группы – первичные и вторичные. К первичным относятся вещества, непосредственно принимающие участие в клеточном обмене веществ; из них построено тело лишайников. К вторичным принадлежат конечные продукты обмена веществ, располагающиеся обычно на стенках гиф. Многие из них специфичны для лишайников и не встречаются в организмах из других систематических групп [2].

Таким образом, очевидно, что лишайниковые вещества представляют большой интерес в фонде биологически активных веществ и могут выполнять различные физиологические функции, но необходимо приложить еще много усилий, чтобы окончательно раскрыть их роль. Особое внимание привлекают лишайники, используемые в народной медицине тувинцев. Одним из них является пармелия листовая, называемая «агы».

Целью данной работы являлось определение содержания макро- и микроэлементов в пармелии листовой. Для проведения исследований отобраны образцы пармелии. При отборе проб обеспечена необходимая представительность, позволяющая получить достоверные результаты. Определение минеральных элементов проводили с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Установлено наличие в пармелии листовой таких элементов, как калий, кальций, магний, кремний, фосфор, цинк, марганец, хром и барий. Среди макроэлементов преобладают кальций (3.2 %) и калий (1.9 %); наименьшее содержание зафиксировано для магния. Содержание микроэлементов варьируется от 0.003 до 0.045 % на а.с.с. Наибольшее содержание приходится на барий (0.045 %), наименьшее на марганец.

Предварительный анализ минерального состава показал необходимость проведения дальнейшего изучения биологически активных веществ пармелии листовой, произрастающей на территории Республики.

Литература

1. *Тахтаджян А.Л., Федоров А.А.* Жизнь растений. М.: Просвещение, 1974. 543 с.
2. Большая советская энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1978. 672 с.

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПИТАНИЕ КАК ОСНОВА ПРОФИЛАКТИКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ РИСКОВ РАБОТНИКОВ СУЛЬФАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

© А. Р. Слущкий ¹, Б. А. Баландович ², И. А. Суторихин ³,
А. В. Финк ⁴, Е. Ю. Гаврусева ⁴

¹ *Алтайский государственный технический
университет им. И.И. Ползунова*

² *Алтайский государственный медицинский университет*

³ *Институт водных и экологических проблем СО РАН*

⁴ *Центр гигиены и эпидемиологии в Алтайском крае
г. Барнаул*

В соответствии с «Научной концепцией функционального питания в Европе», разработанной в середине 1990-х годов, продукты питания относятся к функциональным в том случае, если имеется возможность продемонстрировать их позитивный эффект на ту или иную ключевую функцию человека помимо традиционных питательных эффектов.

В контексте данного исследования под экологическим и профессиональным риском понимается величина вероятности нарушения здоровья и тяжесть последствий в результате неблагоприятного влияния экологических факторов и условий труда во многих регионах страны.

Нами изучена эффективность применения функционального питания в комплексе с фиточайными напитками у работников ОАО «Кучуксульфат», расположенного на территории Благовещенского района Алтайского края вблизи поселка Степное Озеро.

ОАО «Кучуксульфат» – крупное предприятие химической

отрасли, единственный в России производитель технического сульфата натрия Кс-01-90 из мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Сырьевой базой производства сульфата натрия является естественная рапа озера Кучук, расположенного в 3 км к юго-западу от предприятия, и воды которого содержат огромные запасы минеральных солей. На заводе трудятся 1210 работников, проживающих компактно в поселках Степное Озеро и Благовещенка, атмосферный воздух которых уже на протяжении пяти десятилетий загрязняется комплексом вредных серосодержащих химических веществ (H_2S , SO_2 и аэрозолем Na_2SO_4) в концентрациях, зачастую превышающих предельно допустимые. При этом зоны повышенных концентраций аэрозоля сульфата натрия сформировались, в основном, в центральной части р.п. Степное Озеро в теплый период года при доминировании ветров юго-западного направления и составляли 1.2–9.4 ПДК.

При исследовании условий труда работников мирабилитового производства среднегодовые концентрации основных токсических веществ в воздухе рабочей зоны составили: аэрозоль сульфата натрия – $27.2 \pm 0.3 \text{ мг/м}^3$ (ПДК = 10 мг/м^3), монооксид углерода – $4.1 \pm 0.2 \text{ мг/м}^3$ (ПДК = 20 мг/м^3), сероводород – $2.4 \pm 0.1 \text{ мг/м}^3$ (ПДК = 10 мг/м^3), диоксид серы – $1.7 \pm 0.2 \text{ мг/м}^3$ (ПДК = 10 мг/м^3).

Нами изучена эффективность применения в реальных производственных условиях продуктов «Смесь сухая для приготовления коктейля «Energy Diet» («Красные фрукты») и «Шоколад» компании «SVM Sarl», Франция) в сочетании с антиоксидантным чайным напитком «Антитокс» серии «Фитолайф» (Россия) для оптимизации питания работников цеха №6 ОАО «Кучуксульфат», контактирующих с комплексом неблагоприятных производственных и экологических факторов химической и физической природы. Среди работающих были выделены группы сравнения – основная группа в составе 23 человек, которые применяли функциональное питание в комплексе с фиточаем в течение четырех рабочих недель, и контрольная группа в составе 22 человек, не применявших исследуемые пищевые компоненты. Для комплексной интегральной оценки функционального состояния организма и его адаптационного потенциала использовались латентный период

акустико-моторной (АМР) и зрительно-моторной (ЗМР) реакции, кистевая динамометрия, электротермометрия, уровень оксигемоглобина, пульсовое давление крови и концентрация секреторного иммуноглобулина А в слюне.

В результате проведенного курса приема функционального питания в сочетании с антиоксидантным чаем определено достоверное различие между основной и контрольной группами ($p < 0.05$) в динамике всех выполненных исследований кроме пульсового давления.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности приема функциональных пищевых продуктов в сочетании с антиоксидантным фиточайным напитком для повышения общих адаптационных резервов организма работников химических предприятий.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ШИШЕК СОСНЫ СИБИРСКОЙ

© **А. В. Шашкова**¹, **Г. Н. Перевозникова**¹, **В. Г. Ширеторова**²

¹ *Бурятский государственный университет*

² *Байкальский институт природопользования СО РАН*

г. Улан-Удэ

Решение проблем комплексной переработки растительной биомассы в ценные продукты пищевого и технического назначения особенно актуально для Сибирского региона, на территории которого расположено до 19 % мировых запасов древесины. Ежегодно в Сибири заготавливают более 1 млн. тонн кедровых орехов [1]. При заготовке орехов образуются отходы – шелуха кедровых шишек, составляющая более 50 % от массы нешелушенной шишки. В местах промышленной переработки кедровых орехов накапливается большое количество отходов в виде скорлупы (51–59 % от массы орехов). В настоящее время вопросы крупнотоннажной утилизации отходов переработки кедрового ореха не решены.

Имеющиеся в литературе данные химического состава скорлупы и шишки сосны сибирской показывают, что эти отходы переработки могут быть использованы в качестве сырья для получения экстрактов, содержащих биологически активные вещества [2]. Так, например, в кедровой скорлупе содержится значительное количество дубильных веществ – танинов, обладающих дубящими, красящими, антиоксидантными, дезинфицирующими, антисептическими свойствами.

Экстракция является одним из основных технологических процессов, и на сегодняшний день это самый распространенный способ переработки растительного сырья. В качестве экстрагента широко применяются водные растворы этилового спирта различной концентрации, позволяющего выделять большое количество биологически активных веществ. Традиционно применяются такие методы экстрагирования, как настаивание и мацерация. Однако, данные способы характеризуются значительными затратами времени, растворителей и электроэнергии, недостаточной полнотой извлечения целевых компонентов; длительный нагрев оказывает неблагоприятное влияние на термолабильные соединения и их биологическую активность.

Одно из перспективных направлений интенсификации процессов экстракции – применение микроволнового нагрева, который способствует ускорению массообменных процессов и уменьшает распад термолабильных компонентов биологически активных веществ растений в связи с минимизацией времени нагрева растительного материала [3]. При этом разрушение прочных связей ценных компонентов с субклеточными структурами позволит увеличить их извлечение.

В связи с этим нами изучена возможность применения микроволнового нагрева для получения экстрактов из шелухи шишек и скорлупы семян сосны сибирской, произрастающей в Республике Бурятия. При выполнении экспериментов использована лабораторная микроволновая система MARS 6 (SEM Corporation, США). Установлено, что экстракция под воздействием микроволнового нагрева позволяет значительно сократить продолжительность процесса, увеличить выход извлекаемых компонентов по сравнению с классическими методами

экстракции и отличается простотой, быстротой и экономичностью. Определено влияние таких технологических параметров, как концентрация водно-спиртовых растворов, температура, продолжительность процесса и степень измельчения сырья на извлечение экстрактивных веществ и целевых компонентов – полифенольных соединений.

Полученные экстракты могут быть использованы в пищевой, парфюмерно-косметической и медицинской промышленности.

Литература

1. *Невзоров В.Н.* Техника и технология заготовки кедрового ореха. Красноярск: Изд-во КГТА, 1996. 116 с.
2. *Лис Е.В., Рубчевская Л.П.* // Вестник КрасГАУ. 2010. № 6. С. 167.
3. *Mandal V., Mohan Y., Hemalatha S.* // Pharmacognosy Reviews. 2007. Vol. 1, № 1. P. 7.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абдуллин И.Ш. 152
Абель А.А. 127, 201
Авлоев Ш.Х. 226
Алиев В.Ш. 25, 197
Алтарева Л.М. 129
Ананченко Б.А. 19
Аненхонов О.А. 233
Антропова И.Г. 147
Аракчаа А.О. 203
Аракчаа К.Д. 203
Артемяев Н.Е. 257
Астапова Д.В. 65
Аюпов А.Б. 201
- Бабанлы М.Б. 21, 54
Бабенко Т.А. 208
Багхери С.М. 21
Бадмаева И.А. 25, 197
Бадмаева И.Н. 195
Бадмацыренова Р.А. 237
Базаров Б.Г. 35, 42, 107, 120
Базарова Ж.Г. 42, 72, 107, 120
Базарова Ц.Т. 35
Баландович Б.А. 245, 273
Басович О.М. 84, 93
Батоева А.А. 5
Баторова Г.Н. 224
Баяхметова З.К. 131
Бедзай А.А. 205
Белицкая М.Н. 27
Белов Д.А. 93
Белоусов А.Л. 133
Бескоровайная Д.А. 31
Бехтерева Е.М. 206
Бецелюк В.В. 247
Блазнов А.Н. 66
Борисова Н.С. 33
- Борисова Т.А. 7
Бортников С.Г. 25, 197
Бортникова Н.А. 135
Будаев С.Л. 5
Будаева О.А. 36
Бурдуковский В.Ф. 111
Буренина О.Н. 137, 161
Бурчаков А.В. 206
Буянова Е.С. 40, 73
- Вандышева А.И. 29, 224
Василишина О.Г. 127
Васин А.А. 23
Верченко А.В. 138
Вершинин Н.О. 140
Волчо К.П. 127
Воробьева В.П. 29, 46, 69
Воробьева Н.И. 142
Вулшинская У.Ю. 144
- Гаврилова Н.С. 152
Гаврусева Е.Ю. 273
Галян В.В. 61
Ганбаатар Ж. 231, 233
Гаркушин И.К. 239
Гармаев Е.Ж. 7
Гасанова З.Т. 54
Гаськов А.М. 118
Герасимова А.К. 197
Гилев А.Р. 38
Горина А.А. 50
Григорьева М.Н. 52
Гроссман В.Г. 107
Гудкова И.А. 44, 93, 122
Гулгенов А.З. 144
- Дамбаева А.Ю. 147

- Дамбуева Д.В. 146
Дамдинов Баир Б. 213
Дамдинов Батор Б. 35
Дамдинова С.Ц. 46
Дамдын-оол А.М. 249
Данжеева Т.Ж. 147
Данилова Э.В. 253
Данилюк И.В. 61
Дашеев Д.Э. 97, 109, 195, 214
Дашинамжилова Э.Ц. 78, 146
Джафаров Я.И. 54
Джумаев М.Т. 226
Джунг С.Х. 201
Джусипбеков У.Ж. 131
Дейнеко Д.В. 27, 31
Добровольская З.А. 56
Дорбаков Н.Г. 31
Доржиева А.Б. 48
Доржиева С.Г. 42
Дружинин А.А. 251
Дугаров Б.К. 90
Дяденко М.В. 57, 59
- Елаева И.Е. 208
Емельянова Т.Ю. 149
Емельянова Ю.В. 73
- Жигжитжапова С.В. 267
Жуковский В.М. 73
- Зальгина А. 150
Зальгина О.С. 179
Зеленая А.Э. 48, 90
Зенкова В.Д. 218
Зимин Ю.С. 33
Золотова Е.С. 44, 122
Зубехин А.П. 138
- Зуев М.Г. 23
Зырянов А.М. 48
- Иванов А.Н. 74
Ивашенко И.А. 61
Ильющенко А.Ф. 177
- Кадырова Ю.М. 84
Казьмина О.В. 129
Каймиева О.С. 40
Калинина Л.А. 19, 255
Калугина Е.В. 74
Каширин М.А. 63
Кашкак Е.С. 203, 253
Киселев Е.А. 38
Кнурова М.В. 63
Кожевникова Н.М. 114, 116
Комарек А. 120
Кондратюк И.М. 206
Копылов В.Е. 137
Корнопольцев В.Н. 209
Корсун Л.Н. 211
Кострюков В.Ф. 99, 235
Котенёва Е.А. 63
Котова И.Ю. 101
Кошелева А.А. 213
Кошелева Е.В. 255
Краснов А.А. 66
Кривоносова И.А. 235
Кружалов А.В. 156
Крупнова Т.Г. 154
Кузьмичева Г.М. 80
Куликов А.В. 222
Курбатов Р.В. 92
Кучанский П.В. 69, 111
- Лавренюк Е.И. 71

- Лазорьяк Б.И. 93
Латфуллин И.И. 152
Литвинов А.А. 154
Литус К.Е. 261
Лобанков Е.В. 156
Логвинова А.В. 72
Ломовский О.И. 189
Лопатко В.А. 74
Луцык В.И. 29, 46, 48, 69, 90
- Мамадиев Р.А. 158
Матафонова Г.Г. 142
Матвеев А.С. 77
Матросова М.М. 50
Махоткин А.Ф. 135, 158, 163,
176, 184
Машкова И.В. 257, 259, 261,
263
Мельгунов М.С. 127
Милонов А.С. 109, 195, 214
Мироненко С.В. 199
Митова В.О. 63, 105
Митова И.Я. 63, 105, 199,
218, 235
Мифтахов М.С. 10
Михайлова Д.А. 120
Моглоева С.Н. 78
Морозова М.В. 40
Мошкин Е.П. 31
Мустафин А.Г. 33
Мыхаличко Б.М. 71, 160, 205
Мыхаличко О.Б. 160
Мякишев А.О. 255
- Намсараева Т.В. 120
Наумов Н.Г. 86
Нгуен Ань Тьен 63
- Низомов И. 216
Николаева Г.Г. 233
Николаева И.Г. 231
Николаева Л.А. 137, 161
Нурғалиева Г.О. 131
Нури В. 229
- Оболенская Л.Н. 80
Овчинников Д.А. 75
Олексеюк И.Д. 61
Ооржак У.С. 249, 269, 271
Орехова Ю.Ю. 80
Осокина А.Н. 84
Островская А.В. 152
Очиров В.Д. 97
Очиров О.С. 82
- Павлова Е.А. 259
Павлова К.А. 135, 163, 167
Панченко В.Н. 127, 201
Парфенова М.Д. 69
Пархомчук Е.В. 75
Пастухов П.В. 71
Патрушева Т.Н. 133, 165, 168
Пелипенко Д.И. 218
Пентин М.А. 19
Перевозникова Г.Н. 275
Пилькевич Д.Ю. 259
Пинтаева Е.Ц. 265, 267
Подорожняк С.А. 165, 168
Подпругин А.С. 220
Позняк А.И. 187
Полуконова А.Е. 195
Попкова М.А. 251
Попов Д.В. 267
Попова Н.Н. 86
Порсин А.В. 222

- Раднаева Л.Д. 231, 233, 267
Ракипов И.Т. 167
Рандалова Т.Э. 267
Рогожников В.Н. 222
Родина А.А. 80, 87
Ромаденкина С.Б. 156
Решетов В.А. 87, 156
Рудина Н.А. 75
Румянцева М.Н. 118
Рыженков А.В. 168
Рыжов В.В. 74
- Савин В.Ф. 66
Савина А.А. 93
Савинкина Е.В. 80
Савон А.Е. 27
Савчук Р.Н. 90
Сагар А.А. 269
Сайфутдинов Т.А. 176
Самсонов А.А. 199
Санчий А.Д. 271
Сапишева А.А. 87
Сапожникова Е.С. 149
Сарапулова А.Е. 120
Сахарова А.А. 224
Сашкина К.А. 75
Свалова К.В. 170
Семашко В.В. 177
Семенов А.П. 95
Семенова А.В. 99
Семухин Б.С. 129
Сенотрусова Е.И. 101
Сладкопевцев Б.В. 199, 218
Слуцкий А.Р. 273
Смирнягина Н.Н. 36, 95, 97,
109, 195, 214
Снежко Н.Ю. 133
- Соколова И.В. 140
Солиев Л. 216, 226, 229
Солодовников С.Ф. 12, 44,
86, 93, 122
Солодовникова З.А. 44, 93,
122
Солодухин Д.О. 105
Сотников В.Р. 80
Стебелева О.П. 149
Стельмах С.А. 52, 82
Стефанович С.Ю. 93
Столярова С.Г. 103
Стрибижева С.В. 105
Студеникина Ю.И. 235
Стяжкина Е.Н. 181
Субанаков А.К. 107, 209
Сумкина О.Г. 29
Сунграпова Т.Б. 108, 112
Сурцуков Д.С. 80
Суторихин И.А. 273
- Тараскин В.В. 231, 233
Тарый Ч.Э. 249
Тимофеева М.Н. 50, 127, 201
Тимошенко О.Д. 261
Томина Е.В. 199, 218
Третьяков Н.Н. 199, 235
Тушинова Ю.Л. 42, 72, 107
Тюрюханов С.А. 237
- Узлова Е.М. 208
Усмонов М. 229
Ушакова Ю.Н. 19, 255
- Финк А.В. 273
Фролов Е.И. 239

Хайкина Е.Г. 84, 93
Халитов Р.А. 158, 176
Халтаров З.М. 36, 109
Хамаганова Т.Н. 108, 112
Ханхасаева С.Ц. 78
Харламова Т.С. 77
Хахинов В.В. 14
Холхоев Б.Ч. 111
Хумаева Т.Г. 108, 112
Хусаинов Р.М. 184

Цыренов Д.Б-Д. 95
Цыретарова С.Ю. 114, 116

Чайкина М.В. 103
Чебунина Н.С. 211
Чепрасова В.И. 179
Черепанов В.А. 38
Чижов А.С. 118
Чимитова О.Д. 120
Чичкань А.С. 185

Шаполова Е.Г. 189
Шатохина А.Н. 73
Шашков М.О. 239
Шашкова А.В. 275
Швед О.И. 245
Швецова О.В. 172, 174
Шелованова Г.Н. 165
Ширеторова В.Г. 275
Шодорова С.Я. 46
Шукурова Г.М. 21
Шульц Э.Э. 231, 233

Щедрина В.А. 199
Щербина А.Г. 263
Щербина И.А. 205
Щербина О.Н. 160, 205

Эренберг Х. 120

Юдин В.Н. 122

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	3
<i>Батоева А.А., Будаев С.Л.</i> Разработка комплексной технологии обезвреживания жидких отходов гидрометаллургической переработки золотосодержащих концентратов	5
<i>Гармаев Е.Ж., Борисова Т.А.</i> Научные основы гидроэкологической безопасности Байкальского региона (на примере бассейна р. Селенга)	7
<i>Мифтахов М.С.</i> Научно-технологическая утилизация экологически опасных «полихлоркарбогенов». Из гексахлорциклопентадиена в биоактивные циклопентаноиды	10
<i>Солодовников С.Ф.</i> Развитие кристаллохимического дизайна неорганических соединений и материалов	12
<i>Хахинов В.В.</i> Гидрохимия водных ресурсов Байкальского региона	14
Секция 1	
НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ	17
<i>Ананченко Б.А., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Пентин М.А.</i> Новые функциональные материалы на основе CaYb_2S_4	19
<i>Багхери С.М., Шукурова Г.М., Бабанлы М.Б.</i> Новые фазы переменного состава во взаимных системах $2\text{Ag}_2\text{S} + \text{A}^{\text{IV}}\text{Se}_2 \leftrightarrow 2\text{Ag}_2\text{Se} + \text{A}^{\text{IV}}\text{S}_2$ ($\text{A}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$)	21
<i>Васин А.А., Зуев М.Г.</i> Новые соединения со структурой силикат апатита для люминесцентных источников света	23
<i>Алиев В.Ш., Бортников С.Г., Бадмаева И.А.</i> Быстродействующие управляемые электрические переключатели на основе пленок диоксида ванадия	25
<i>Белицкая М.Н., Дейнеко Д.В., Савон А.Е.</i> Эффективные аморфные люминофоры на основе витлокитоподобных фосфатов	27

<i>Вандышева А.И., Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г.</i> Схемы кристаллизации в тройных системах с инконгруэнтными соединениями	29
<i>Бескоровайная Д.А., Дорбаков Н.Г., Мошкин Е.П., Дейнеко Д.В.</i> Новые сегнетоэлектрики на основе ванадата кальция-висмута	31
<i>Борисова Н.С., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г.</i> Комплексные соединения урацила и его производных с модифицированными биополимерами	33
<i>Базарова Ц.Т., Дамдинов Б.Б., Базаров Б.Г.</i> Фазообразование в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Mg, Mn, Zn, Ca}$)	35
<i>Будаева О.А., Смирнягина Н.Н., Халтаров З.М.</i> Электронно- лучевое борирование титанового сплава ВТ-1 под воздействием электронного пучка в вакууме	36
<i>Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.</i> Синтез и физико- химические свойства фаз $(\text{La, Sr})_2(\text{Fe, Ni})\text{O}_{4\pm\delta}$	38
<i>Каймиева О.С., Морозова М.В., Буянова Е.С.</i> Висмут- содержащие электродные материалы: получение и свойства ..	40
<i>Доржиева С.Г., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г.</i> Структурные, люминесцентные и диэлектрические характеристики $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Eu}$)	42
<i>Гудкова И.А., Солодовникова З.А., Золотова Е.С., Солодовников С.Ф.</i> Кристаллическая структура $\text{Na}_7\text{Li}(\text{MoO}_4)_4$ и фазовые равновесия в тройных системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-MMoO}_4$ ($M = \text{Ca, Sr, Pb, Ba, Cd}$)	44
<i>Дамдинова С.Ц., Луцык В.И., Воробьева В.П., Шодорова С.Я.</i> Компьютерные модели $T\text{-}x\text{-}y$ диаграмм тройных галогенидных систем	46
<i>Доржиева А.Б., Луцык В.И., Зеленая А.Э., Зырянов А.М.</i> Синтез соединений на границе расслаивающегося расплава ...	48
<i>Горина А.А., Матросова М.М., Тимофеева М.Н.</i> Исследование реакции окиси пропилена с метанолом в присутствии интеркалированных систем на основе монтмориллонита	50

<i>Григорьева М.Н., Стельмах С.А.</i> Исследование нуклеофильного катализа при синтезе полиалкиленгуанидинов	52
<i>Джафаров Я.И., Гасанова З.Т., Бабанлы М.Б.</i> Фазовая диаграмма и термодинамические свойства системы $Tl-Bi-Te$	54
<i>Добровольская З.А.</i> Влияние катионов свинца на структуру и свойства ванадатов в семействе витлокитов	56
<i>Дяденко М.В.</i> Стекла для получения волоконно-оптических элементов	57
<i>Дяденко М.В.</i> Высокоиндексные стекла для изделий офтальмологического назначения	59
<i>Иващенко И.А., Данилюк И.В., Галян В.В., Олексеюк И.Д.</i> Выращивание и физические свойства монокристаллов $(Ga_{60}In_{40})_2Se_{300}$, $(Ga_{55}In_{45})_2S_{300}$ и легированных эрбием $(Ga_{59.4}In_{39.6}Er)_2Se_{300}$, $(Ga_{54.59}In_{44.66}Er_{0.75})_2S_{300}$	61
<i>Кнурова М.В., Нгуен Ань Тьен, Миттова В.О., Миттова И.Я., Каширин М.А.</i> Синтез золь-гель методом и магнитные свойства нанопорошков $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$	63
<i>Котенёва Е.А., Астапова Д.В.</i> Спонтанные и стимулированные электрическим полем процессы на интерфейсе MMO_4-MoO_3 ($M = Ca, Sr, Ba$)	65
<i>Краснов А.А., Савин В.Ф., Блазнов А.Н.</i> Исследование кинетических параметров ускоренного старения СПА в 0.1 N растворе NaOH	66
<i>Кучанский П.В., Луцык В.И., Воробьева В.П., Парфенова М.Д.</i> Триангуляция четверных солевых систем с комплексообразованием	69
<i>Лавренюк Е.И., Мыхаличко Б.М., Пастухов П.В.</i> Химико-технологический аспект снижения горючести модифицированных солями переходных металлов эпоксиаминных композиций	71
<i>Логвинова А.В., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г.</i> Анионное замещение в двойных молибдатах состава $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ ($Ln = La, Nd, Eu$)	72

<i>Шатохина А.Н., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М.</i> Синтез, структура и физико-химические свойства замещенных ниобатов висмута состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Eg}_x\text{O}_{7\pm\delta}$	73
<i>Рыжов В.В., Иванов А.Н., Лопатко В.А., Калугина Е.В.</i> Влияние органофицированных монтмориллонитов на барьерные свойства сплавов полиамидов с полиолефинами ...	74
<i>Сапкина К.А., Рудина Н.А., Овчинников Д.А., Пархомчук Е.В.</i> Новые гетерогенные катализаторы фентона на основе иерархических цеолитов	75
<i>Матвеев А.С., Харламова Т.С.</i> Катализаторы на основе силикатов лантана со структурой апатита для окислительной димеризации метана	77
<i>Моглоева С.Н., Дашинамжилова Э.Ц., Ханхасаева С.Ц.</i> Синтез и текстурные свойства интеркалированных материалов $\langle\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{монтмориллонит}\rangle$	78
<i>Оболенская Л.Н., Савинкина Е.В., Суриуков Д.С., Орехова Ю.Ю., Родина А.А., Сотников В.Р., Кузьмичева Г.М.</i> Получение нано- TiO_2 , фотосенсибилизированного хлорофиллами	80
<i>Очиров О.С., Стельмах С.А.</i> Полимерные гидрогели на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и формальдегида	82
<i>Осокина А.Н., Кадырова Ю.М., Басович О.М., Хайкина Е.Г.</i> Новые двойные и тройные серебросодержащие молибдаты щелочных и трехвалентных металлов	84
<i>Попова Н.Н., Солодовников С.Ф., Наумов Н.Г.</i> Фазовые равновесия в тройных оксидных системах $\text{AO}-\text{CoO}_x-\text{MoO}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$)	86
<i>Родина А.А., Решетов В.А., Сатишева А.А.</i> Разработка диэлектрических материалов на основе растительных масел для восстановления замокших кабелей связи	87
<i>Дугаров Б.К., Луцык В.И., Зеленая А.Э., Савчук Р.Н.</i> Изоплеты систем $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)	90

<i>Курбатов Р.В.</i> Структура двойного бората $RbMgVO_3$	92
<i>Савина А.А., Солодовников С.Ф., Белов Д.А., Басович О.М., Солодовникова З.А., Гудкова И.А., Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И., Хайкина Е.Г.</i> Новые ионопроводящие тройные молибдаты с аллюодитоподобной структурой	93
<i>Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н.</i> Формирование защитных покрытий TiN комбинированным методом магнетронного распыления и дугового испарения	95
<i>Очиров В.Д., Смирнягина Н.Н., Дашеев Д.Э.</i> Особенности графитизации и борирования низколегированного чугуна под воздействием интенсивного электронного пучка в вакууме	97
<i>Семенова А.В., Кострюков В.Ф.</i> Газочувствительность тонких пленок на поверхности GaAs, выращенных под воздействием композиций оксидов свинца и висмута	99
<i>Сенотрусова Е.И., Котова И.Ю.</i> Насиконородобные серебродержащие тройные вольфраматы	101
<i>Столярова С.Г., Чайкина М.В.</i> Влияние исходных веществ на продукты синтеза цирконий-замещенного апатита	103
<i>Стрибижева С.В., Миттова И.Я., Солодухин Д.О., Миттова В.О.</i> Синтез нанокристаллов $YFeO_3-CaZrO_3$ золь-гель методом	105
<i>Субанакоев А.К., Гроссман В.Г., Базаров Б.Б., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г.</i> Фазовые соотношения в системах $Rb_2O-R_2O_3-V_2O_5$ ($R = Nd, Eu, Yb, Vi$)	107
<i>Сунграпова Т.Б., Хумаева Т.Г., Хамаганова Т.Н.</i> Поиск новых сложных боратов свинца и кадмия	108
<i>Халтаров З.М., Милонов А.С., Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н.</i> Формирование слоев диборида титана на поверхности углеродистых сталей СТ20 и У8А под воздействием мощных электронных пучков в вакууме	109
<i>Холхоев Б.Ч., Кучанский П.В., Бурдуковский В.Ф.</i> Получение и свойства мембран полибензимидазола и графена	111

<i>Хумаева Т.Г., Сунграпова Т.Б., Хамаганова Т.Н.</i> Синтез некоторых сложных цинксодержащих боратов	112
<i>Цыретарова С.Ю., Кожевникова Н.М.</i> Получение алюмоборосиликатного стекла, легированного Eu_2O_3 , для создания красного люминофора	114
<i>Цыретарова С.Ю., Кожевникова Н.М.</i> Стеклокерамика с разупорядоченной кристаллической структурой для активных элементов лазеров	116
<i>Чижов А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.</i> Газовые сенсоры на основе фотосенсибилизированных полупроводниковых оксидов	118
<i>Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Саранулова А.Е., Михайлова Д.А., Комарек А., Эренберг Х., Базарова Ж.Г.</i> Синтез и свойства двойных молибдатов в системах $M\text{-Fe}^{\text{II III}}\text{-Mo-O}$ ($M = \text{Rb, Cs}$)	120
<i>Юдин В.Н., Золотова Е.С., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Гудкова И.А.</i> Субсолидусные фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-NiMoO}_4$ и структура $\text{CsNa}_5\text{Ni}_3(\text{MoO}_4)_6$	122

Секция 2

СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАЦИОНАЛЬНОГО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ И ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 125

<i>Абель А.А., Панченко В.Н., Мельгунов М.С., Волчо К.П., Василишина О.Г., Тимофеева М.Н.</i> Новые цеолитные материалы для изомеризации эпоксида α -пинена в камфолоновый альдегид	127
<i>Алтарева Л.М., Семухин Б.С., Казьмина О.В.</i> Безопасность производства и эксплуатации пеностеклокристаллического строительного материала с наносоставляющими	129
<i>Баяхметова З.К., Нургалиева Г.О., Джуситбеков У.Ж.</i> Определение условий переработки нефтезагрязненного грунта с применением энергоаккумулирующего вещества на основе гумата	131

<i>Белоусов А.Л., Снежко Н.Ю., Патрушева Т.Н.</i> Экстракционно-пиролитическая технология изготовления энергосберегающего и электрохромного стекла.....	133
<i>Бортникова Н.А., Махоткин А.Ф., Павлова К.А.</i> Интенсификация процесса сжигания серы в производстве сульфита натрия	135
<i>Буренина О.Н., Николаева Л.А., Копылов В.Е.</i> Дорожный асфальтобетон на основе модифицированного битумного вяжущего	137
<i>Верченко А.В., Зубехин А.П.</i> Ресурсо- и энергосберегающая технология производства керамического гранита с использованием нетрадиционного алюмосиликатного сырья и минеральных отходов	138
<i>Вершинин Н.О., Соколова И.В.</i> Разложение гербицидов феноксикислот в водных растворах с применением ВУФ излучения фотореактора на основе эксиламп	140
<i>Воробьева Н.И., Матафонова Г.Г.</i> Деструкция бисфенола А в воде с использованием эксилампы	142
<i>Вулишинская У.Ю., Гулгенов А.З.</i> Создание предприятий по утилизации ртути (люминисцентных ламп) и методы их переработки в г. Улан-Удэ	144
<i>Дамбуева Д.В., Дашинамжилова Э.Ц.</i> Деструкция антибактериальных лекарственных препаратов в новых Фентон-подобных системах	146
<i>Данжеева Т.Ж., Дамбаева А.Ю., Антропова И.Г.</i> Схема сорбционной очистки отходящих газов пиросульфидирования от серосодержащих контаминантов	147
<i>Емельянова Т.Ю., Сапожникова Е.С., Стебелева О.П.</i> Ресурсосберегающая технология очистки воды с использованием гидродинамических кавитационных эффектов	149
<i>Залыгина А.</i> Переработка отходов гальванического производства и ее правовое обеспечение	150

<i>Латфуллин И.И., Гаврилова Н.С., Островская А.В., Абдуллин И.Ш.</i> О влиянии строения модифицированных аминосмол на способность наполнять кожевенный полуфабрикат	152
<i>Литвинов А.А., Крупнова Т.Г.</i> Проект реконструкции станции водоподготовки города Южноуральска	154
<i>Лобанков Е.В., Кружалов А.В., Ромаденкина С.Б., Решетов В.А.</i> Получение сланцевой смолы высокотемпературным пиролизом	156
<i>Мамадиев Р.А., Махоткин А.Ф., Халитов Р.А.</i> Комплексное решение экологических проблем по очистке газовых выбросов в производстве нитратов целлюлозы	158
<i>Мыхаличко О.Б., Щербина О.Н., Мыхаличко Б.М.</i> Комплексообразование в системе соль <i>d</i> -металла – амин и технология огнетушения азотсодержащих углеводов ...	160
<i>Николаева Л.А., Буренина О.Н.</i> Связующие композиции для угольной промышленности	161
<i>Павлова К.А., Махоткин А.Ф.</i> Решение экологических проблем и ресурсосбережение в производстве формальдегида	163
<i>Подорожняк С.А., Патрушева Т.Н., Шелованова Г.Н.</i> Метод повышения коэффициента Зеебека для термоэлектрических преобразователей нового поколения	165
<i>Ракипов И.Т., Павлова К.А.</i> Способы сокращения газовых выбросов и интенсификации процессов абсорбции в производстве серной кислоты	167
<i>Рыженков А.В., Подорожняк С.А., Патрушева Т.Н.</i> Солнечные элементы на стекле для фасадов зданий	168
<i>Свалова К.В.</i> Технология осветления промышленных стоков с применением фильтровальных устройств на основе волокнистых полимерных материалов	170
<i>Швецова О.В.</i> Теоретические аспекты вовлечения в биогеохимический цикл минеральных соединений углерода химическим методом	172

<i>Швецова О.В.</i> Результаты исследований вовлечения в биогеохимический цикл минеральных соединений углерода химическим методом	174
<i>Сайфутдинов Т.А., Махоткин А.Ф., Халитов Р.А.</i> Эффективный способ предотвращения кислотных газовых выбросов при концентрировании отработанной серной кислоты	176
<i>Семашко В.В., Ильющенко А.Ф.</i> Применение энергии взрыва для упрочнения рабочих органов почвообрабатывающих машин	177
<i>Чепрасова В.И., Залыгина О.С.</i> Получение пигментных материалов на основе отработанных растворов гальванического производства	179
<i>Стяжкина Е.Н.</i> Низкокачественный молибденовый концентрат	181
<i>Хусаинов Р.М., Махоткин А.Ф.</i> Совмещение кибернетически подобных процессов в химических технологиях для эффективного сокращения капитальных и эксплуатационных затрат при решении экологических проблем	184
<i>Чичкань А.С.</i> Каталитический метод утилизации хлорорганических отходов на примере гидродехлорирования хлорбензола	185
<i>Позняк А.И.</i> Ресурсосберегающая технология получения керамических плиток для внутренней облицовки стен	187
<i>Шаполова Е.Г., Ломовский О.И.</i> Использование твердофазного механохимического метода для получения биологически активных добавок из возобновляемых непищевых отходов	189

Секция 3

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

193

- Дашеев Д.Э., Бадмаева И.Н., Полуконова А.Е., Смирнягина Н.Н., Милонов А.С.* Моделирование, строение и физико-химические свойства боридных слоев на углеродистых сталях, сформированных под воздействием электронного пучка 195
- Алиев В.Ш., Бортников С.Г., Бадмаева И.А., Герасимова А.К.* Исследование свойств пленок диоксида ванадия для детектирования ИК-излучения и слабых электрических сигналов 197
- Третьяков Н.Н., Сладкопевцев Б.В., Мироненко С.В., Щедрина В.А., Самсонов А.А., Томина Е.В., Миттова И.Я.* Особенности морфологии поверхности гетероструктур NiO / InP в зависимости от режима термоокисидирования 199
- Абель А.А., Панченко В.Н., Аюпов А.Б., Джунг С.Х., Тимофеева М.Н.* Исследования металлорганических координационных каркасов спектральными методами 201
- Аракчаа А.О., Кашкак Е.С., Аракчаа К.Д.* Гидрогеохимия сероводородных лечебных вод Тувы 203
- Бедзай А.А., Щербина О.Н., Мыхаличко Б.М., Щербина И.А.* Хроматографическое обнаружение загрязнений пестицидами окружающей среды 205
- Бурчаков А.В., Кондратюк И.М., Бехтерева Е.М.* Поиск трехкомпонентной низкотемпературной эвтектики в стабильном треугольнике $\text{LiF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Rb} \parallel \text{F, I, CrO}_4$ 206
- Елаева И.Е., Бабенко Т.А., Узлова Е.М.* Исследование сорбционных характеристик азотсодержащего полимера по отношению к благородным металлам 208
- Корнопольцев В.Н., Субанатов А.К.* Рентгенофазовый анализ боридного покрытия 209

<i>Корсун Л.Н., Чебунина Н.С.</i> Изучение возможности применения метода инверсионной вольтамперометрии для количественного определения водорастворимых витаминов ..	211
<i>Кошелева А.А., Дамдинов Б.Б.</i> Температурная зависимость вязкости креозота	213
<i>Милонов А.С., Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н.</i> Особенности СВС процесса и электронно-лучевой наплавки СВС продуктов боридов переходных металлов под воздействием мощных электронных пучков в вакууме для поверхностного упрочнения углеродистых сталей	214
<i>Низомов И., Солиев Л.</i> Прогнозируемые фазовые равновесия в системе Na, K CO ₃ , HCO ₃ , F–H ₂ O при 50°C	216
<i>Пелипенко Д.И., Зенкова В.Д., Сладкопевцев Б.В., Томина Е.В., Миттова И.Я.</i> Зависимость морфологии поверхности гетероструктур V _x O _y /InP от режима синтеза и последующего термоокисидирования	218
<i>Подпругин А.С.</i> Применение ионного обмена для снижения матричного эффекта при определении РЗЭ в геохимических объектах	220
<i>Рогожников В.Н., Куликов А.В., Порсин А.В.</i> Исследование низкотемпературного восстановления оксидов азота на катализаторах Mn / CeO ₂	222
<i>Сахарова А.А., Вандышева А.И., Баторова Г.Н.</i> Определение содержания тяжелых металлов (Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺) методом инверсионной вольтамперометрии в природных водах Селенгинского района Республики Бурятия	224
<i>Солиев Л., Джумаев М.Т., Авлоев Ш.Х.</i> Строение диаграммы фазовых равновесий в системе Na, Ca SO ₄ , HCO ₃ –H ₂ O при 0° и 25°C	226
<i>Солиев Л., Усмонов М., Нури В.</i> Определение фазовых равновесий системы Na, Ca SO ₄ , F–H ₂ O при 0 и 25°C	229
<i>Тараскин В.В., Раднаева Л.Д., Шульц Э.Э., Ганбаатар Ж., Николаева И.Г.</i> Выделение рабочего стандартного образца пеуценидина – ангулярного фурукумарина зонтичных флоры Бурятии и Монголии	231

<i>Тараскин В.В., Раднаева Л.Д., Шульц Э.Э., Ганбаатар Ж., Николаева Г.Г., Аненхонов О.А.</i> Разработка спектрофотометрического метода количественного определения суммы α -пироновых соединений в корневищах и корнях <i>Ph. sibiricus</i> (Steph. ex Spreng.) Koso-pol. и <i>Ferulopsis hystrix</i> Bunge ex Ledeb.) Рيمةпов флоры Бурятии и Монголии	233
<i>Третьяков Н.Н., Кострюков В.Ф., Кривоносова И.А., Студеникина Ю.И., Миттова И.Я.</i> Термоокисидирование GaAs под воздействием композиций ($V_2O_5 + MnO_2$), вводимых через газовую фазу	235
<i>Тюрюханов С.А., Бадмацыренова Р.А.</i> Петрогеохимическая характеристика метавулканитов Тыйской свиты Олоkit-Бодайбинского рифта (Северное Прибайкалье)	237
<i>Шашков М.О., Фролов Е.И., Гаркушин И.К.</i> Стабильный треугольник $KBr-LiVO_3-LiKMnO_4$ четырехкомпонентной взаимной системы Li, K Br, VO_3 , MoO_4	239

Секция 4

ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ И СОСТОЯНИЯ БИОСИСТЕМ, МЕТОДЫ БИОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ.

ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ	243
<i>Баландович Б.А., Швед О.И.</i> Гигиеническая оценка качества продуктов питания Алтайского края в условиях технического регулирования пищевой продукции в целях повышения эффективности профилактических мероприятий	245
<i>Бецелюк В.В.</i> Концепция анализа заболеваемости населения областного региона и ее связей с природными и антропогенными факторами	247
<i>Дамдын-оол А.М., Тарый Ч.Э., Ооржак У.С.</i> Использование облепихи в составе фиточая	249
<i>Дружинин А.А., Попкова М.А.</i> Оценка экологического благополучия территории по состоянию березы повислой	251
<i>Кашкак Е.С., Данилова Э.В.</i> Микроэлементный состав травертинов минеральных источников Восточных Саян	253

<i>Кошелева Е.В., Калинина Л.А., Мякишев А.О., Ушакова Ю.Н.</i> Создание электрохимической составляющей сенсора для мониторинга серосодержащих сред	255
<i>Машкова И.В., Артемьев Н.Е.</i> Исследование изменчивости раковин популяций лужанки обыкновенной (<i>Viviparus</i> <i>viviparus</i>) озера Ильменское	257
<i>Машкова И.В., Пилькевич Д.Ю., Павлова Е.А.</i> Биоразнообразие фитопланктонного сообщества как показатель качества воды озера Ильменское (Челябинская область)	259
<i>Машкова И.В., Тимошенко О.Д., Литус К.Е.</i> Использование зоогидробионтов в мониторинге озер Ильменского государственного заповедника	261
<i>Машкова И.В., Щербина А.Г.</i> Лихеноиндикация атмосферного воздуха	263
<i>Пинтаева Е.Ц.</i> Липидные биомаркеры и структура микробных сообществ донных отложений озер дельты Селенги	265
<i>Раднаева Л.Д., Попов Д.В., Рандалова Т.Э., Пинтаева Е.Ц.,</i> <i>Жигжитжапова С.В.</i> Эмульсионные композиции хамазулена: получение и свойства	267
<i>Сагар А.А., Ооржак У.С.</i> Сравнительный анализ плодовых тел базидиомицетов	269
<i>Санчий А.Д., Ооржак У.С.</i> Химический состав пармелии листовой	271
<i>Слуцкий А.Р., Баландович Б.А., Суторихин И.А., Финк А.В.,</i> <i>Гаврусева Е.Ю.</i> Функциональное питание как основа профилактики экологических и профессиональных рисков работников сульфатного производства	273
<i>Шашкова А.В., Перевозникова Г.Н., Ширеторова В.Г.</i> Получение полифенольных экстрактов из отходов переработки шишек сосны сибирской	275
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	279

Научное издание

**ЭКОЛОГОБЕЗОПАСНЫЕ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ
ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ**

*Материалы II Всероссийской молодежной научной конференции
с международным участием
(Улан-Удэ, 15–17 мая 2014 г.)*

В авторской редакции
Компьютерная верстка Ю.М. Кадыровой, А.А. Савиной
В оформлении обложки использовано фото В.И. Урбазаева

Свидетельство о государственной аккредитации
№ 1289 от 23 декабря 2011 г.

Подписано в печать 5.05.2014 г. Формат 60×84 1/16.
Усл. печ. л.17.44 . Уч.-изд. л. 11.16 . Тираж 200. Заказ 94
Цена договорная

Издательство Бурятского госуниверситета
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: riobsu@gmail.com

Отпечатано в типографии издательства Бурятского госуниверситета
670000, г. Улан-Удэ, ул. Сухэ-Батора, 3а

9 780197 326570



9 780197 326570