



МАЛОТОННАЖНАЯ ХИМИЯ И КАТАЛИЗ

Перспективные материалы
и изделия на их основе

Новые катализаторы
и каталитические технологии

Инновационные технологии
для промышленности
и недропользования

Определение показателей
веществ и материалов
природного и техногенного
происхождения

Малотоннажные химические
производства

наука



И ТЕХНОЛОГИИ

Сибири

НАУКА И ТЕХНОЛОГИИ СИБИРИ

Выпуск 5 — Малотоннажная химия и катализ.
Июнь 2022 г.

Учредитель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Сибирское отделение Российской академии наук».
630090, Россия, Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, дом 17.

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Сибирское отделение Российской академии наук».
630090, Россия, Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, дом 17.

Главный редактор:

академик Валентин Николаевич Пармон.

Редакционный совет:

академики Михаил Воевода, Николай Колчанов, Василий Фомин,
Дмитрий Маркович, генеральный директор АО «Академпарк»
Дмитрий Верховод, заместитель полномочного представителя
Президента России в СФО Вадим Головкин, председатель Совета
ректоров СФО профессор Николай Пустовой, заместитель
председателя СО РАН д.ф.-м.н. Сергей Сверчков (ответственный
за выпуск).

Редакционная группа:

Заместитель главного редактора Сергей Сверчков, Лариса Деева,
Владимир Ларин, Андрей Соболевский, Татьяна Урбах, Любовь
Батраева, Юлия Андреева.

Фото

авторов представленных материалов и из открытых источников.

Дизайн:

ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный университет
архитектуры, дизайна и искусств имени А.Д. Крячкова» ректор
Багрова Наталья, арт-директор Чешева Татьяна, дизайнеры: Теряева
Анна, Перегудова Вероника, Юнг Виктория, Кирпичникова Снежана.

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 77 – 82311 от
03.12. 2021 г. выдано Федеральной службой по надзору в сфере
связи, информационных технологий и массовых коммуникациях
(Роскомнадзор).

Адрес редакции: 630090, Россия, Новосибирск,
проспект Лаврентьева 17, каб. № 224, тел.: 8 (383) 217-45-78,
e-mail: l.batraeva@sb-ras.ru

Отпечатано в ООО «Новосибирский издательский дом»
630048, г. Новосибирск, ул. Немировича-Данченко, 104
Тел.: (383) 299-29-80, e-mail: knjigosibirsk@yandex.ru
<http://книгосибирск.рф/>

Подписано в печать 30.06.2022
Бумага мелованная. Печать офсетная.

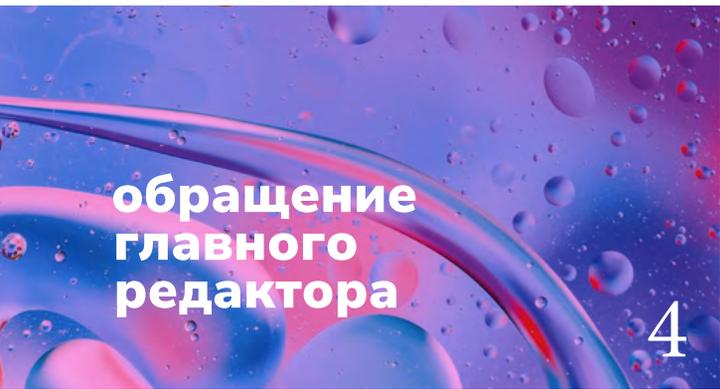
Тираж 800 экз. Распространяется бесплатно.

Перепечатка материалов только с письменного разрешения редакции.

© Сибирское отделение РАН, 2022







обращение главного редактора

4



экспертные статьи

6



перспективные материалы и изделия на их основе

28

В номере

стр. 4 Обращение главного редактора
академика В. Н. Пармона

стр. 6 Место малотоннажной химии
в современной химической промышленности

стр. 9 Комплексная переработка бурых углей
с получением горного воска и гуминовых
препаратов

стр. 19 Научно-технический потенциал
для импортозамещения промышленных
катализаторов в нефтепереработке
и нефтехимии

стр. 30 Смазочные материалы и герметики
для клапанов и задвижек

стр. 32 Инновационное средство
для пылеподавления

стр. 33 Инновационные материалы
для создания биоцидных покрытий

стр. 35 Микросферические сорбенты
для иммобилизации жидких радиоактивных
отходов

стр. 42 Пористые углерод-углеродные
композиционные материалы

стр. 45 Разработка методик получения
оксидных сцинтилляционных кристаллов
для медицины, геологоразведки, систем
безопасности и экспериментов по физике
элементарных частиц в условиях низких
градиентов температуры

стр. 48 Новый метод синтеза железо-
диспрозиевого граната для получения
магнитострикционных материалов

стр. 51 Технология получения
порошкообразного гидрофильного
органобентонита

стр. 53 Гибкие проводящие электроды
на основе графена



новые катализаторы и каталитические технологии

56

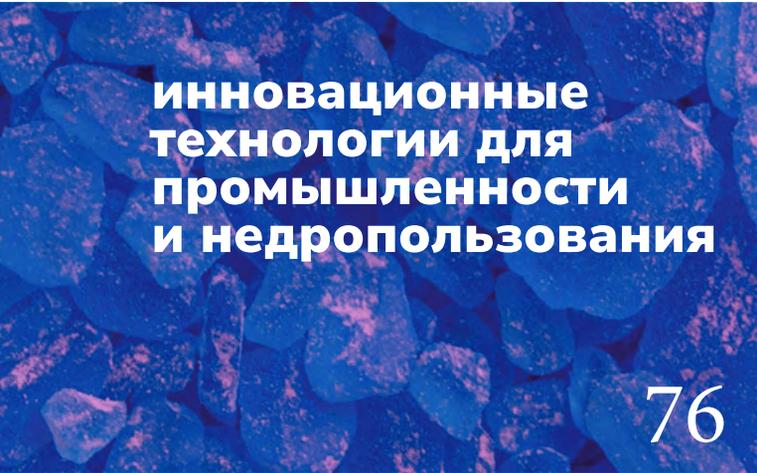
стр. 58 Цеолитсодержащие катализаторы

стр. 61 Компактные топливные процессоры для получения синтез-газа и водорода на основе каталитической конверсии природного газа

стр. 64 Каталитическая технология экологически чистого сжигания осадков сточных вод коммунальных и промышленных предприятий

стр. 68 Гомогенные палладиевые катализаторы для превращения непредельных соединений

стр. 72 Технология оценки каталитической активности



инновационные технологии для промышленности и недропользования

76

стр. 78 Высокоэффективные технологии увеличения нефтеотдачи пластов

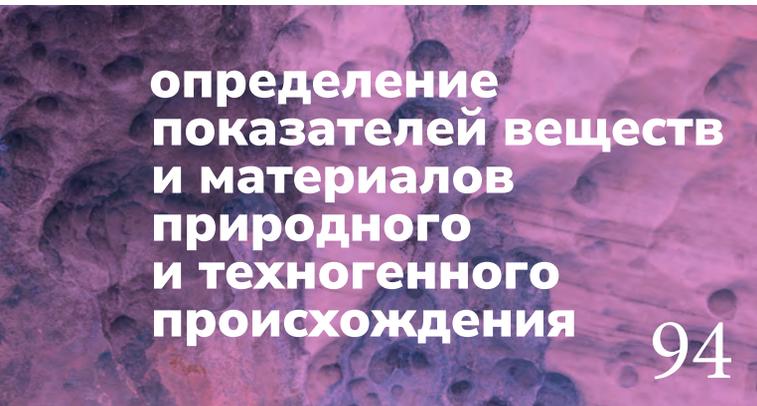
стр. 80 Комплексная переработка серпентинитовых отходов ГОК «Туваасбест»

стр. 81 Формирование изолированных контуров в массиве трещиноватых скальных горных пород

стр. 83 Технология восходящего капиллярного выщелачивания при создании техногенных месторождений

стр. 86 Мембранно-сорбционная технология извлечения гелия из природного газа с одновременной его осушкой

стр. 89 Глифосат: перспективы организации производства в России

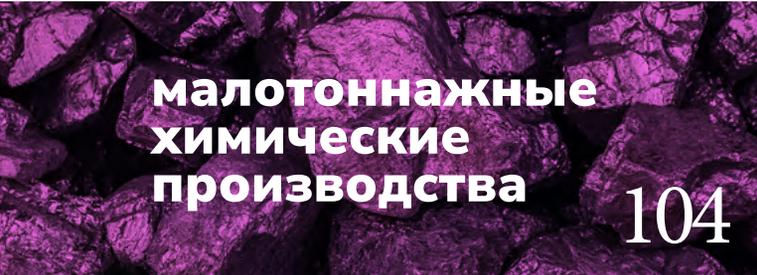


определение показателей веществ и материалов природного и техногенного происхождения

94

стр. 96 Коллекция стандартных образцов природных и техногенных сред для геоанализа

стр. 101 Определение показателей взрываемости пылегазовых смесей



малотоннажные химические производства

104

стр. 106 Малотоннажная химия в переработке полимеров нефтехимии

стр. 111 Переработка биомассы березы в малотоннажные химические продукты

стр. 115 Запуск производства фуллеренсодержащей сажи

стр. 120 Инжиниринговый центр на базе Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН



Уважаемые коллеги!

Номер журнала «Наука и технологии Сибири», который вы видите перед собой, анонсировать и просто, и одновременно трудно. Он посвящен проблемам и разработкам в области химии (прежде всего малотоннажной), катализа и каталитических технологий — то есть как раз основной области моих научных интересов. Поэтому комментарии к этому выпуску могли бы занять много страниц: есть, что сказать как по поводу общих подходов авторов и разработчиков, так и касательно ряда конкретных технологических идей и решений.

Вместе с этим не хотел бы повторять тезисы вводной статьи, изложенные мной далее в соавторстве с коллегой по ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН» доктором химических наук Николаем Адониным. Подчеркну лишь главное. Малотоннажная химия — это

не просто выпуск небольших партий продукции, а в основном работа под конкретный заказ. И спецификой этой подотрасли химии является такая мобильность, гибкость и технологическая изменчивость, которая (честно скажем, далеко не по всей необходимой номенклатуре) едва была достигнута в химической промышленности СССР, а затем упала до нынешнего критического минимума. Тем не менее, события последних месяцев требуют срочного восстановления необходимых отечественных компетенций в области малотоннажной химии. Ряд приоритетных задач в этой сфере обсуждается в текущем номере журнала.

Импортозамещение в области крупнотоннажных каталитических производств продвигается более успешно. Об этом, в частности, свидетельствуют данные из обширной экспертной

статьи другого нашего коллеги по Институту катализа, доктора технических наук Александра Носкова. Но если запуск в 2022 году крупнейшего в России катализаторного завода «Газпром нефти» в Омске закроет практически 100% потребностей в современных катализаторах для отечественной топливной индустрии (и, более того, позволит выпускать марки горючего по нормативам Евро-5 и Евро-6), то с катализаторами для нефтехимии ситуация сложнее. Наш автор предлагает относительно быстрые и комплексные решения по налаживанию выпуска российских катализаторов для производства полимеров, а также необходимых дополнительных компонентов для этой же отрасли химии.

Впрочем, я поддерживаю точку академика Евгения Чойнзонова (не химика, а выдающегося медика), высказанную в дни 65-летия СО РАН — о том, что во главе угла должно стоять не импортозамещение, не заполнение пустот чем бы то ни было, а выпуск изначально востребованной конкурентоспособной продукции и услуг. Россия, к примеру, располагает такими грандиозными запасами бурых углей, что просто обязана создать линейки собственных производств гуминовых удобрений, технических восков, смол и других высоко востребованных продуктов безотносительно потребностей в импорте, продвигать эти продукты на внешние рынки. Об этом вы прочтаете очень обстоятельную и доказательную статью коллектива исследователей кемеровского ФИЦ угля и углехимии СО РАН во главе с академиком Зинфером Исмагиловым.

Особую ценность настоящего номера журнала «Наука и технологии Сибири» — впрочем, как и предыдущих — составляют около 30 предлагаемых во второй части выпуска технологических заделов и разработок, касающихся его общей тематики. Впечатляет не только географический и предметный диапазон, но и источники инноваций: от структур-гигантов наподобие того же Института катализа до компактных исследовательских коллективов, от федеральных университетов до сравнительно небольших региональных вузов. Прочитанное вселяет сдержанный, но оптимизм: при всем несовершенстве и противоречивости российского инновационного процесса, его есть чем наполнить на самом современном уровне.

В советскую эпоху над одним из институтов новосибирского Академгородка был установлен транспарант с лозунгом: «Химизация страны — всенародное дело!». При всей своей прямолинейности такая формулировка отображала тотальную включенность химической науки и промышленности в экономику, в социальную сферу, в повседневность. За десятилетия многое изменилось — но не это. Кстати, именно под таким лозунгом в 1958 году были созданы три ведущих химических института СО РАН — Иркутский институт химии, Новосибирский институт органической химии и Институт катализа.

Искренне желаю читателям продуктивного знакомства с предлагаемым материалом, профессиональных успехов и благополучия!

**С уважением,
академик Валентин Пармон**

главный редактор издания «Наука и технологии Сибири»,
Председатель Сибирского отделения РАН, вице-президент РАН

*С искренним уважением,
В.П.*

МЕСТО МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ В СОВРЕМЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



Валентин Николаевич Пармон

вице-президент РАН,
председатель СО РАН,
академик РАН



Николай Юрьевич Адонин

заместитель директора по научной работе
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», доктор химических наук, профессор РАН

В настоящее время к малотоннажным химическим производствам относят предприятия с объемом производства по отдельным наименованиям продукции до 1 тыс. тонн в год. Номенклатура продуктов малотоннажной химии превышает 100 тыс. наименований. Сюда входят химические реактивы и реагенты для химических синтезов, ингибиторы коррозии, добавки и присадки к топливам, маслам и полимерам, композиты, катализаторы, вещества с биологической активностью, поверхностно-активные вещества, химические средства защиты растений, ускорители вулканизации резин, органические реактивы для аналитической химии и тонкого органического синтеза и т.п. Эти продукты являются результатом высоких пределов переработки возобновляемого и минерального сырья и применяются для изготовления компонентов и материалов в высокотехнологических отраслях промышленности, включая вещества, используемые отечественными предприятиями для изготовления изделий специального назначения. Малотоннажные химические производства с мощностью от нескольких килограммов до десятков тонн в год в основном сконцентрированы на выпуске наукоёмких продуктов с высокой добавлен-

ной стоимостью. Такие производства в составе крупных зарубежных химических компаний (BASF, Bayer, Merck и т.д.) дают на сегодняшний день до 50-70% общей выручки этих компаний. Особенность малотоннажных химических производств, кардинально отличающая их от средне- и крупнотоннажных аналогов, связана с отсутствием экономической целесообразности проектирования производства только одного избранного малотоннажного продукта.

В настоящее время российская малотоннажная химия находится в упадке: в стоимостном показателе деятельности российского химического комплекса малотоннажная химия занимает только 10-15% против 40% в индустриально развитых странах (и, как упоминалось выше, до 50-70% в ведущих химических компаниях), не менее 40% потребностей в малотоннажных химических продуктах Россия, в значительной степени, удовлетворяет за счет импорта. При этом по многим стратегически важным продуктам зависимость от зарубежных компаний достигает до 100%, что подрывает экономическую и оборонную безопасность страны.

Критическая ситуация с российской малотоннажной химией об-

условлена многими причинами. Прежде всего, это связано с тем, что большое количество отечественных малотоннажных производств после распада СССР осталось «за рубежом», вследствие чего утрачены как мощности, так и технологии изготовления такой продукции. Одновременно многие существовавшие в России малотоннажные производства были ликвидированы из-за нерентабельности и неконкурентоспособности выпускаемой продукции вследствие использования устаревших технологий и аппаратурного оформления технологических процессов, отсутствия сырья и компонентов для производства продукции, а также из-за снижения спроса на продукцию, вызванного сложной экономической ситуацией в стране, распадом экономических связей между бывшими союзными республиками, неконкурентоспособностью продукции на мировых рынках и т.п. Более того, крупный бизнес не заинтересован осуществлять производство мелких партий достаточно сложных химических веществ, поскольку это требует гибкого подхода, высокой квалификации сотрудников и тесной связи с научными организациями. Осуществляемые в последние годы государственные меры поддержки в области разработки и производства продукции малотоннажной химии явно недостаточны. Меры воздействия государства в обсуждаемых областях с неизбежностью должны выходить за пределы чисто рыночного регулирования, поскольку в результате сложившейся ситуации в России значительная доля номенклатуры импортной химической продукции приходится на стратегически важные малотоннажные продукты.

Складывающаяся на сегодняшний момент ситуация ясно демонстрирует, что проблемы малотоннажной химии могут обернуться очень большими последствиями для страны. Эмбарго на поставку малотоннажной химической продукции может привести в кратчайшие сроки (менее одного года) к катастрофическим последствиям — остановке производств основной крупнотоннажной товарной продукции нефтехимии с наибольшей добавленной стоимостью — продукции третьего-четвертого передела, а также продукции для оборонно-промышленного комплекса вплоть до потери таких высокотехнологичных производств, как производство авиационной техники, ракет, военных судов и прочей оборонной продукции, а также зависимости обороноспособности страны от импортных поставок. Единственным примером государственных мер, направленных

на устранение имеющейся импортозависимости, является Федеральная целевая программа № 2 Минпромторга России.

Помимо критической импортозависимости существует проблема качества импортируемой продукции: зачастую такая продукция не соответствует требованиям предприятий оборонно-промышленного комплекса России. Организация лицензионных малотоннажных производств также сталкивается с рядом проблем. При продаже лицензии на производство продукта зарубежные фирмы руководствуются интересами собственной технологической безопасности, в результате чего российским предприятиям предлагают устаревшие технологии и, в большинстве случаев, страна становится зависимой от поставок исходного сырья для производства конкретного продукта и используемого оборудования. При этом Россия утрачивает возможность самостоятельно и в полном объеме развивать соответствующие отрасли своей промышленности.

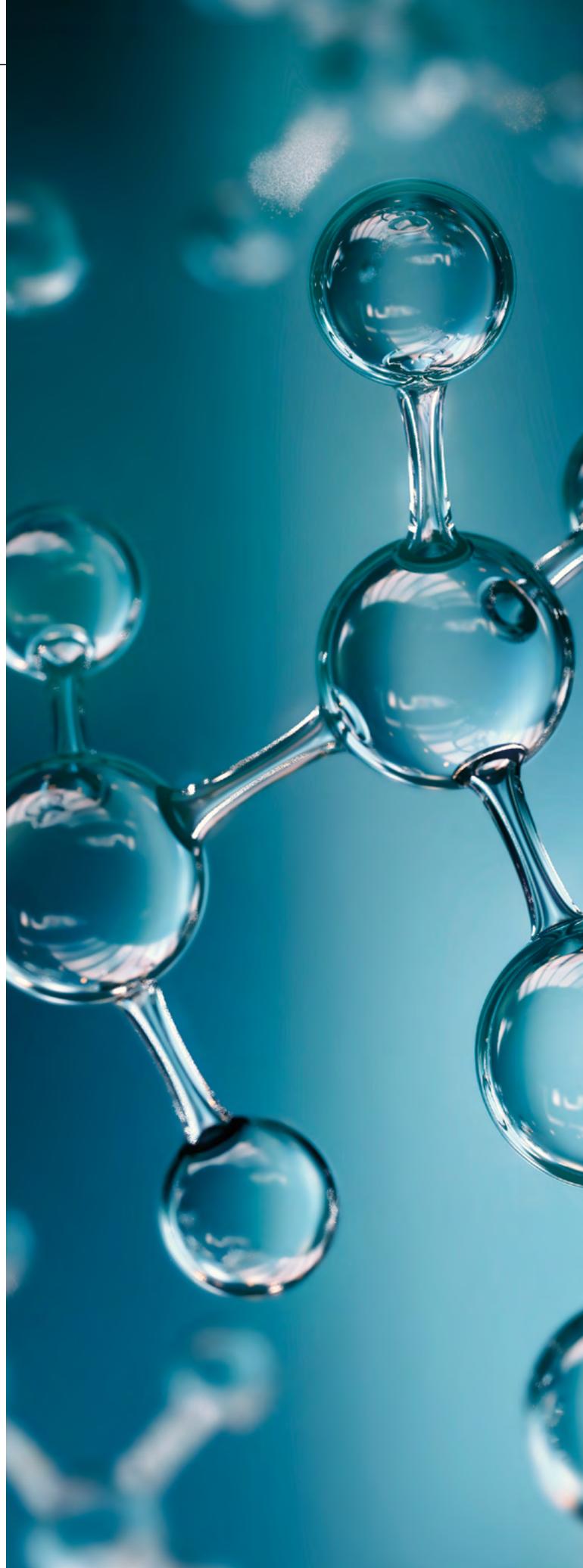
Таким образом, возрождение и развитие в РФ малотоннажной химии, в которой заложен большой инновационный потенциал для развития других отраслей промышленности, является приоритетной государственной задачей, направленной на повышение обороноспособности страны и экономической безопасности государства. Решение обозначенной задачи возможно только в случае реализации комплекса мер, направленных как на разработку новых инновационных материалов, так и на разработку новых или усовершенствованных технологий получения малотоннажных химических продуктов, востребованных предприятиями страны, и прежде всего, предприятиями оборонно-промышленного комплекса Российской Федерации. Можно выделить несколько перспективных научно-технологических направлений, связанных с созданием и обеспечением надежного функционирования малотоннажных химических производств. Это:

1. Разработка и создание технологического оборудования для гибких химических производств;
2. Практическая реализация принципиально новых способов осуществления химических процессов;

3. Активное использование при разработке новых химических технологий последних достижений в теплофизике, аэро- и гидродинамике;
4. Снижение влияния «человеческого фактора» в процессе малотоннажного производства за счет его «умной» автоматизации;
5. Создание унифицированных подходов к масштабированию химических процессов от опытного до опытно-промышленного и промышленного уровня с учетом необходимости снижения нагрузки на окружающую среду;
6. Переход от «автоклавных» к непрерывным проточным технологиям малотоннажного синтеза, что позволяет повысить безопасность процессов за счет уменьшения опасных объемов и обеспечить снижение материалоемкости технологического оборудования.

Существенно, что малотоннажная химия обеспечивает мультипликативный эффект в развитии отечественной науки, поскольку дает возможность появления новых технологий, химических продуктов и материалов. Это приводит к стимулированию исследований в смежных областях науки и техники, появлению новых идей и подходов, служащих драйвером для развития отечественной промышленности.

Завершить вводную статью к данному специализированному выпуску журнала «Наука и технологии Сибири» можно перефразированным высказыванием замечательного Министра химической промышленности СССР Леонида Аркадьевича Костандова: «Забота о малотоннажной химии — не самоцель, не вопрос моды или экономической конъюнктуры. Малотоннажная химия — это одна из ключевых составляющих производительных сил любой страны. Без малотоннажной химии невозможно развитие нефтяной, машиностроительной, электротехнической, электронной, легкой, пищевой промышленности, определяющих нашу экономику» ■



КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БУРЫХ УГЛЕЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ГОРНОГО ВОСКА И ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ



**Исмагилов Зинфер
Ришатович**

научный руководитель,
академик РАН, доктор
химических наук



**Жеребцов Сергей
Игоревич**

главный научный сотрудник,
доктор химических наук

Федеральное государственное
бюджетное научное
учреждение «Федеральный
исследовательский центр угля и
углехимии Сибирского отделения
Российской академии наук»

650000, г. Кемерово,
пр-т Советский, 18

Комплексное использование твердых горючих ископаемых (ТГИ) является составной частью задачи увеличения глубины переработки сырьевых ресурсов. В процессах получения тепла и электроэнергии угли выступают как альтернативное нефти и природному газу сырье.

Однако использование в энергетике бурых углей, окисленных и выветрившихся форм каменных углей низкой степени углекислотности, а также торфа представляется нерациональным вследствие их невысокой теплотворной способности и склонности к окислению и самовозгоранию при транспортировке на большие расстояния.

С другой стороны, комплексный химико-технологический подход к освоению этих ископаемых обеспечивает получение широкого класса востребованных химических продуктов, которые практически не могут быть получены из других сырьевых источников. Это обстоятельство должно вызывать значительный интерес к данным видам ТГИ не только как к топливу, но и как к сырью для приготовления органических удобрений, получения сырых и модифицированных восков, ростовых веществ и биостимуляторов, медицин-

ских препаратов, красителей для древесины, стабилизаторов и разжижителей в производстве строительных изделий, разнообразных материалов для сельского хозяйства, бытовой химии, химической технологии.

Одним из основных технологических приемов для получения этой широкой гаммы веществ из ТГИ является экстракция. Экстракция — извлечение растворимых веществ из какого-либо сырья органическими или неорганическими растворителями — позволяет избирательно получать интересующее вещество практически в неизменном виде.

Отказ от применения высоких температур и пиролиза при переработке методом экстракции способствует наибольшей сохранности природного потенциала углей, исключает термическое разрушение целевых продуктов — экстракционных



Вотолин Константин Сергеевич

научный сотрудник,
кандидат химических наук



Мальшенко Наталья Васильевна

старший научный сотрудник,
кандидат химических наук



Шпакодраев Кирилл Михайлович

ведущий инженер,
кандидат химических наук

СХЕМА ЭКСТРАКЦИИ И ЕЕ ПРЕИМУЩЕСТВА



восков, смол, гуминовых веществ. Стоимость товарной продукции (воска-сырца) только первичной экстракционной переработки 1 т бурых углей составляет около \$ 200–300.

Перспективы получения горного воска и экстракционных смол из бурого угля

Сырой буроугольный воск (синонимы: горный воск, монтан-воск, битум А), извлекаемый из битуминозных бурых углей (обычно группы 1Б) путем экстракции органическими растворителями (бензол, толуол, бензин и др.), представляет из себя смесь собственно восковых компонентов и смол. Количественный выход сырого воска (битума А) из угля, выраженный в процентах к массе угля, обозначается термином «битуминозность». Содержание восковых и смоляных составляющих в битуме колеблется в широких пределах в зависимости от многих факторов: применяемых при экстракции растворителей, условий экстракции, видов сырья и др. [1]. Восковая часть представлена, главным образом, сложными эфирами высших жирных одноосновных кислот (C16–C32 и выше) и высокомолекулярных одноатомных (редко двухатомных) спиртов с четным числом атомов углерода. В зависимости от природы объ-

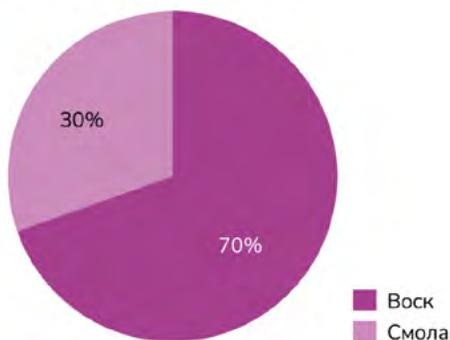
екта, из которого извлекался воск, а также параметров экстракции, химический состав восковой части и смол может изменяться в широком диапазоне. Все видовое многообразие восков по производственному критерию можно свести к следующим основным типам:

- исходный, или сырой воск, представляющий собой экстракт, извлеченный органическими растворителями из бурого угля;
- обессмоленный воск, полученный путем удаления из сырого воска смолистой части;
- рафинированный воск, т.е. осветленный, полученный из обессмоленного воска;
- этерифицированный воск, полученный путем этерификации рафинированного воска моно-, ди- или полиатомными спиртами или их смесями;
- воск особой чистоты, применяемый в медицине.

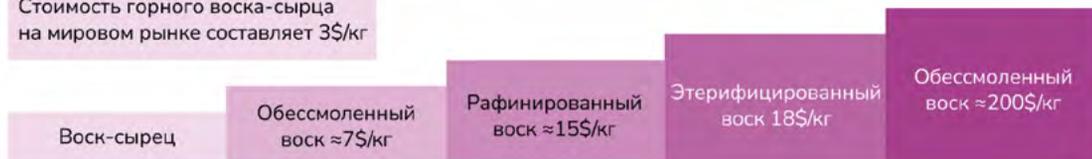
Благодаря ряду ценных свойств горный воск и продукты его переработки применяются более чем в 200 отраслях промышленности:

ТИПЫ ГОРНОГО ВОСКА И ОБЛАСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Битумы (горный воск)



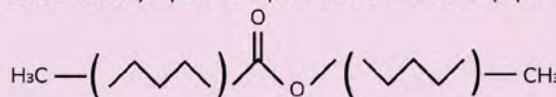
Стоимость горного воска-сырца на мировом рынке составляет 3\$/кг



Применение:

- Точное литье по выплавляемым моделям в металлургии
- Полирующие защитные композиции
- Бумажная, текстильная, кожевенная промышленность
- Косметика, бытовая химия, медицина

Основные компоненты горного воска — высокомолекулярные алифатические сложные эфиры



в литейном производстве, в изготовлении полирующих и защитных композиций для различных покрытий, в бумажной, кожевенной промышленности, в косметике, медицине, в бытовой химии и многих других. Стоимость одной тонны горного воска-сырца достаточно высока и составляет около \$ 3000. По мере переработки сырого воска в более квалифицированные продукты его стоимость значительно увеличивается [2].

Крупнейшим мировым производителем и экспортером монтан-воска является ROMONTA GmbH (Германия), которая выпускает до 50 тыс.т. буроугольных восков различных марок в год, что составляет более 80% мирового производства. В нашей стране после распада СССР горный воск не производится, и имеется существенный его дефицит (≈ 5 тыс. т/год), который покрывается за счет импорта. При этом Россия располагает рядом перспективных, с точки зрения экстракционной переработки, месторождений [1]: Свободное (1691 млн.т, битуминозность 11,7%); Тыгдинское (446 млн.т, битуминозность 6,3–8,0%); Павловское (358 млн.т, битуминозность 6,7%); Хабаровское (334 млн.т); Тюльганское (запасы 258,5 млн.т, битуминозность 7–14%); Южно-Куюргазинское (106 млн.т, битуминозность 7,4%) и др.

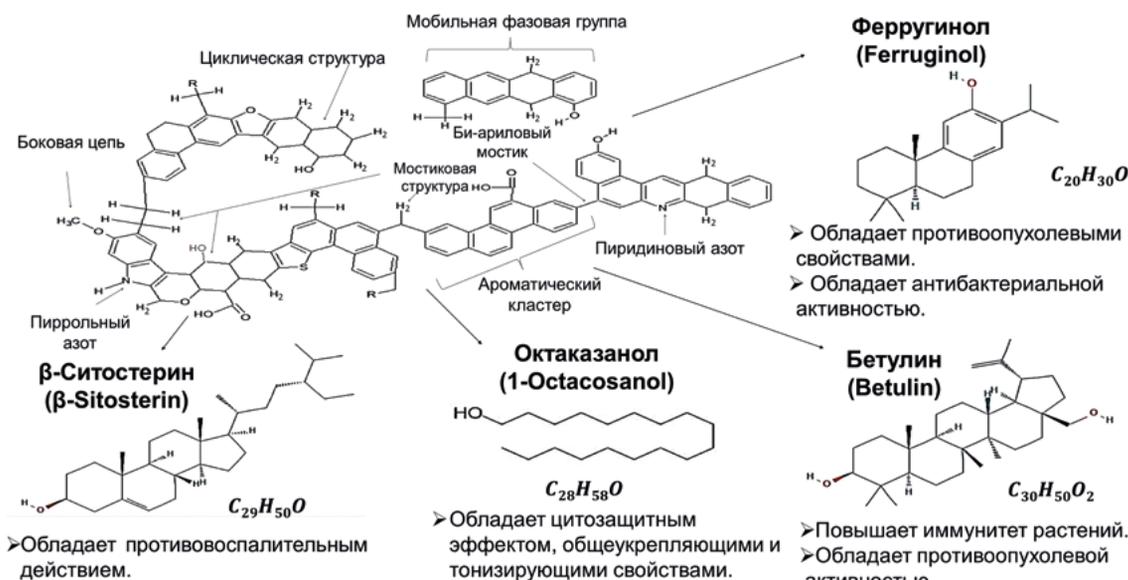
Смолистые вещества в настоящее время считаются отходом производства обессмоленного воска. Однако, в свою очередь, они могут применяться в производстве антикоррозионных покрытий, антиокислительных и полифунк-

циональных присадок к смазочным маслам, в консервационных составах, в качестве флото-реагентов. Также привлекает внимание возможность выделения из экстракционных смол бурых углей фракций углеводородов, обладающих высокой биологической активностью (терпеновые и стероидные соединения) [2, 3]. Благодаря своим свойствам компоненты экстракционных смол могут найти широкое применение в медицине, сельском хозяйстве и парфюмерно-косметической промышленности.

В ФИЦ УУХ СО РАН разработан и запатентован новый способ увеличения выхода битумов из бурого угля, позволяющий значительно сократить продолжительность процесса обработки угольного сырья и при этом обеспечить повышенный выход целевого продукта — битумов [4]. Интенсификация процесса происходит в результате обработки угольного сырья бутиловым спиртом в присутствии ортофосфорной кислоты; при обработке смеси применяется воздействие ультразвуком. На примере бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна применение данного способа позволило увеличить выход битумов с 16,0 до 56,4% на органическую массу угля.

Предложенный способ отличается простотой технического оформления и доступностью химических реактивов, которые обеспечивают отечественные производства. В битумах, как в восках, так и в смолах, извлекаемых из бурого угля Тюльганского

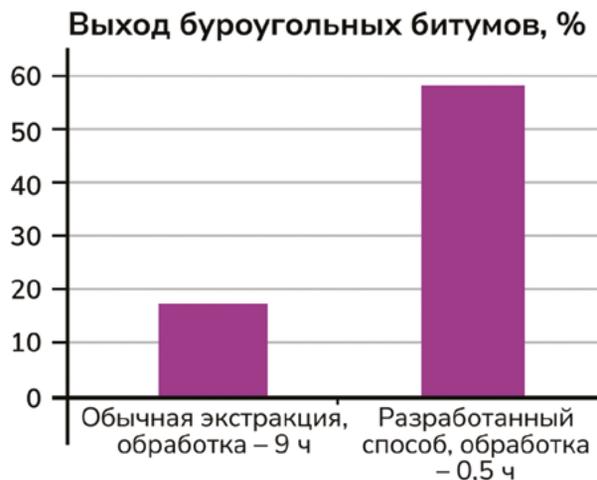
НЕКОТОРЫЕ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ИЗВЛЕКАЕМЫХ БИТУМАХ



месторождения Южно-Уральского бассейна в ФИЦ УУХ СО РАН идентифицировано более 200 индивидуальных соединений [4–8]. В составе присутствуют вещества, обладающие биологической активностью: gamma-Tocopherol; Ferruginol; Sugiol; beta-Amyrin; Octadecanoic acid; Tetradecanoic acid, β -Sitosterol и др. С применением методов жидкостной колонной хроматографии получен ряд фракций с высоким относительным содержанием индивидуальных веществ, обладающих биологической активностью: Oleic acid – до 75.8%; Octacosanoic acid – до 24.1%; и др. Установлено, что вещества, относящиеся к спиртам и терпенам, концентрируются в неомыляемых составляющих битумов и при ЖХ-разделении практически полностью извлекаются толуолом. В толуольной фракции присутствуют: Ferruginol, Behenicalcohol, Betulin, 1-Heptacosanol, n-Tetracosanol-1 и др.

В связи с этим, несомненно, важным и перспективным является создание малотоннажного производства буроугольного воска на базе отечественных угольных месторождений, которое позволит осуществить полное импортозамещение зарубежной восковой продукции. При этом извлечение ценных биологически активных веществ из буроугольного воска позволит вывести на внутренний и внешний рынок ряд новых востребованных продуктов с высокой добавочной стоимостью.

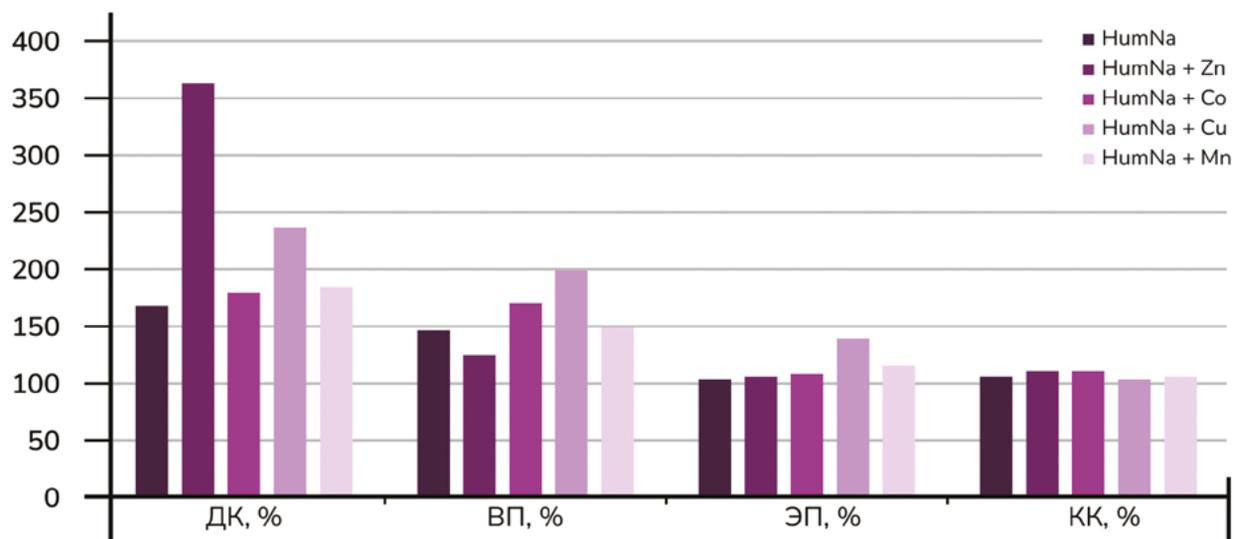
УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА БУРОУГОЛЬНЫХ БИТУМОВ ПРИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОБРАБОТКИ



Перспективы получения гуминовых веществ из бурого угля

Гуминовые вещества извлекаются из бурых углей щелочной экстракцией после получения битумов. В землистых бурых углях малой степени метаморфизма содержание ГВ доходит до 70%, а в более зрелых блестящих бурых углях до 10% [9]. Причина интереса к гуминовым веществам – наличие у них разнообразных специфических свойств, открывающих возможности их широкого практического использования во

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОЭЛЕМЕНТЫ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ



Длина корня (ДК), высота проростков (ВП), энергия прорастания (ЭП) и количество корней (КК) в % относительно контроля (H₂O).

многих областях. Наибольшее внимание в настоящее время привлекает возможность создания на основе гуминовых веществ следующих препаратов [10–12]:

- биостимуляторов для сельского хозяйства (как для растениеводства, так и для животноводства);
- сорбционных и ионообменных материалов, которые представляют практический интерес в качестве сорбентов металлов из сточных вод, при дезактивации радиоактивных вод, для извлечения металлов из бедных руд; возможно приготовление очень широкого класса новых высокоактивных недорогих ионитов;
- комплексных гуматных удобрений и материалов для рекультивации земель;
- реагентов для регулирования реологических свойств водных суспензий и растворов (для бурения скважин, производства строительной керамики, приготовления водоугольного топлива –ВУТ);
- красителей для древесины, картона и технической бумаги.

Годовая потребность в гуминовых удобрениях по Российской Федерации составляет по разным оценкам от 150 000 до 700 000 тонн. В настоящее время в Российской Федерации отсутствуют промышленные производства гуминовых удобрений, а потребности покрываются, прежде всего, за счет импорта.

Наиболее ценным свойством ГВ является биологическая активность по отношению к растениям. В серии работ ФИЦ УУХ СО РАН [13–16] установлено, что биологическая активность гуматов бурого угля зависит от структурно-групповых параметров, вычисляемых по данным ¹³С ЯМР-спектроскопии (CP/MAS): степень ароматичности *far*, гидрофильно-гидрофобный параметр *fh/h* и параметр ароматичность/алифатичность *far/al*. Показано, что при варьировании условий извлечения ГВ из бурого угля их структурно-групповой состав (по ¹³С ЯМР-спектроскопии) и биологическая активность претерпевают значимые изменения [17]. Экспериментально установлен синергизм влияния гуматов бурого угля и минеральных добавок, проявляющийся в возросшей биологической активности по отношению к пшенице [18]. Установлено, что ГВ бурого угля способны снижать угнетающее воздействие больших концентраций растворов минеральных удобрений [18].



Техногенный элювий



Лёссовидный суглинок

1

В ФИЦ УУХ СО РАН получены гуминовые препараты из образцов бурого угля Тисульского месторождения, содержащие микроэлементы питания растений Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Проведен анализ зависимости биологической активности полученных препаратов от концентрации гумата натрия и катионов металлов на примере семян сортовой пшеницы «Ирень». Установлено, что максимальной биологической активностью обладают гуминовые препараты с добавлением катионов цинка и меди. Катионы цинка способствуют значительному увеличению длины корней, катионы меди – увеличению длины корней, высоты проростков, энергии прорастания [19].

На основе полученных данных в ФИЦ УУХ СО РАН разработана технология получения жидких и гранулированных гуминовых препаратов из бурых углей с повышенной эффективностью для использования в сельском хозяйстве и рекультивации почв. Рецептуры и режимы работы оборудования оптимизированы по молекулярному составу (ключевому фактору стимулирующей активности ГВ) и физико-химическим характеристикам препаративных форм с добавками макро- и микроэлементов питания растений. Разработана технология получения гуминовых препаратов с эффектом пролонгированного выделения питательных и гуминовых веществ в почву [20].



Овес



Пшеница

2

Высокая эффективность получаемых гуминовых препаратов неоднократно подтверждена специалистами профильных институтов (ИПА СО РАН, КемГСХА, Кемеровского НИИСХ – филиал СФНЦА СО РАН) и аграрных предприятий Кемеровской области. Установлено, что применение полученных препаратов увеличивает урожай пшеницы на 20–25% и голозерного овса на 35–40%, повышает фитомассу травосмеси (костер, клевер и эспарцет) на 48%, значительно улучшает показатели свойств почвы и повышает содержание питательных веществ в зеленой массе растений. Получены акты испытаний.

С использованием опытно-экспериментального стенда наработаны укрупненные партии гуминовых препаратов с оптимальным молекулярным составом и протестированы в промышленных полевых условиях в Кемеровской обл. (КХ «Бекон»). Обработано 90 га картофеля «Гала» и 80 га пшеницы «Ирень». Добавка гуминового препарата в раствор для гербицидной обработки позволила получить высокий урожай:

- 2020 год. Картофель – 182 ц/га, пшеница – 37 ц/га.
- 2021 год. Картофель – 300 ц/га, пшеница – 50 ц/га.

СХЕМА ОПЫТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО СТЕНДА



Отмечен низкий расход препарата (0,5–1,0 л/га), высокая прибавка урожая и экономическая эффективность применения. Получены акты испытаний.

Технология отработана и оптимизирована на укрупненном опытно-экспериментальном стенде в составе ФИЦ УУХ СО РАН и отличается высокой степенью научно-технической проработанности и готовности для внедрения.

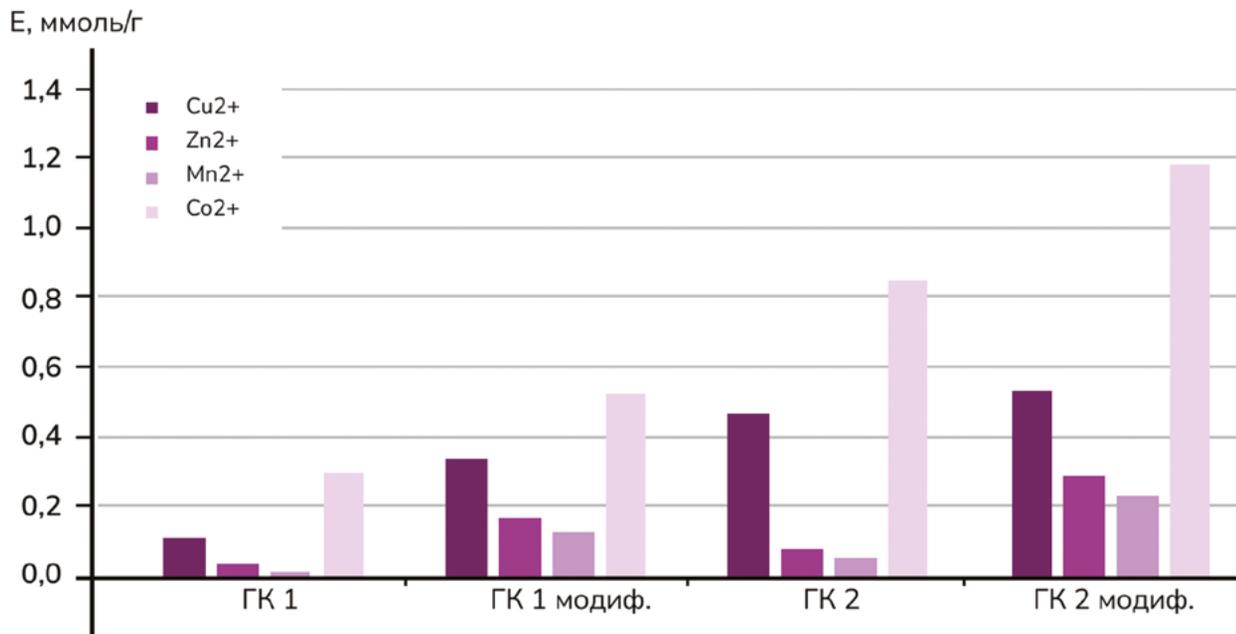
Гуминовые кислоты (ГК) обладают ценным свойством – сорбционной способностью по отношению к различным катионам металлов, которое может использоваться при их извлечении из различных водных сред. Установлено, что сорбционная емкость ГК бурого угля [21–23] по отношению к катионам меди, кобальта, марганца и цинка зависит от структурно-групповых параметров. По данным ¹³C ЯМР-спектроскопии в твердом теле модифицирование в процессе окисления перекисью водорода гуминовых кислот (ГК1) бурого угля увеличивает содержание карбонильных, карбоксильных групп и фрагментов, содержащих кислород при алкильном углероде [24]. Модифицирование гуминовых кислот (ГК2) естественно-окисленной формы бурого угля повышает содержание карбонильных групп и фрагментов, содержащих кислород при алкильном углероде. Изменение функционально-группового состава в процессе окисления ГК способствует повышению сорб-

ционной способности (Е, ммоль/г) по катионам марганца, цинка, меди и кобальта в 2–4 раза. Сорбционная емкость (Е, ммоль/г) как нативных, так и модифицированных ГК изменяется в ряду: $Co^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$.

Твердый остаток угля после извлечения экстракционных веществ является ценным сырьем для полукоксования, газификации, ожигения, энергетики, а также для получения строительных материалов, недорогих адсорбентов, ионообменных материалов [25]. При изучении сорбции катионов меди и цинка из водных 0,1 М растворов нитратов показано, что остаточный уголь (ОУ) обладает сорбционной способностью по отношению к этим катионам. Были получены следующие ряды селективности сорбции катионов меди и цинка:

1. Деляночные опыты совместно с ИЭЧ ФИЦ УУХ СО РАН. Продуктивность пшеницы превысила контроль на 20-25%. Продуктивность овса превысила контроль на 35-40%
2. Деляночные опыты совместно с ИПА СО РАН. Травосмесь (костер, клевер, эспарцет). Техногенный элювий - прибавка к урожаю травосмеси – 10-40%. Лёссовидный суглинок – прибавка к урожаю травосмеси – 48%

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НАТИВНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ БУРОГО УГЛЯ



- для бурого угля – ОУ > ГК > уголь;
- для окисленной формы бурого угля – ГК > уголь > ОУ.

Для всех образцов емкость по отношению к катионам меди превышала емкость по катионам цинка.

В ФИЦ УУХ СО РАН были проведены эксперименты по изучению возможности получения углеродных сорбентов из остатков бурых углей после алкилирующей обработки и экстракции восков и смол. Удельная поверхность и сорбционная активность полученных на их основе углеродных сорбентов остается на уровне требований к отдельным маркам промышленных активных углей (сорбция бензола 120 мг/г), что в совокупности с получением дефицитных восков позволяет рекомендовать совмещение процессов получения восков, гуминовых препаратов и активных углей или хемосорбентов для более рационального использования низкометаморфизованных ископаемых [25].

Выводы

Для создания промышленной комплексной экстракционной переработки бурых углей Россия обладает достаточной сырьевой ба-

зой. Согласно экспертным оценкам к перспективным месторождениям относятся [26]: в Южно-Уральском бассейне – Тюльганское (запасы по категории А+В+С 258,5 млн.т., битуминозность 7–14%), Хабаровское (334 млн.т., В 11,3%), Южно-Кузургазинское (106 млн.т., битуминозность 7,4%), Репьевское (71,2 млн.т.), Маячное (38,4млн.т., битуминозность 15%), Яман-Юшатырское (78,1 млн.), Быковское (38 млн.т.).

Значительные запасы битуминозных бурых углей имеются на Дальнем Востоке. Крупными месторождениями являются: Свободное (1691 млн.т., битуминозность 11,7%), Тыгдинское (466 млн.т., битуминозность 6,3–8,0%) и Павловское (358 млн.т. битуминозность 6,7%). Кроме того, в западном регионе БАМа расположено Хандинское месторождение бурых углей, характеризующееся значительными запасами этого сырья с битуминозностью 3,3–11% [27].

Таким образом на основе разработок Института угля и углехимии ФИЦ УУХ СО РАН возможно создание высокорентабельной комплексной экстракционной технологии переработки бурых углей с получением широкого ряда продуктов на базе восков, смол, гуминовых веществ и остаточного материала в единой последовательной технологической линии ■



3



4

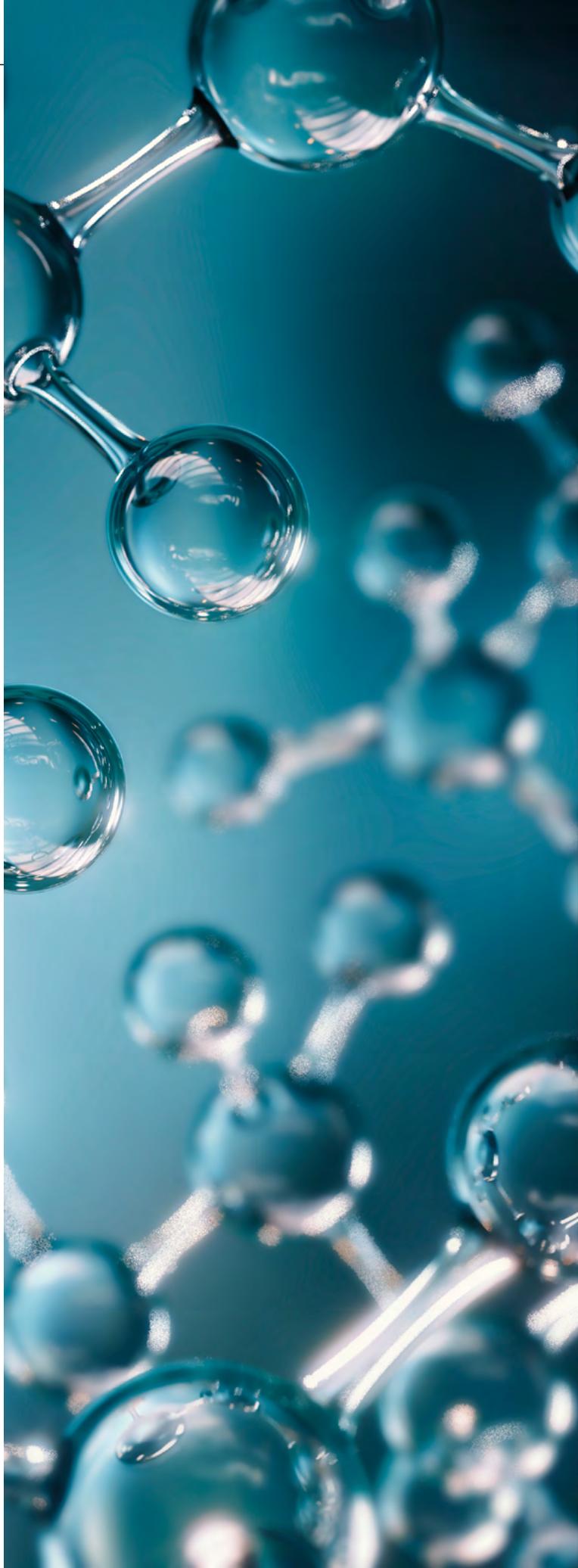
3. Визит Президента РАН академика А.М. Сергеева на опытно-экспериментальный стенд

4. Визит доктора химических наук С. И. Жеребцова в Монголию с целью испытания полученных гуминовых препаратов на территории экологического полигона Института Географии и Геоэкологии МАН

Список литературы

1. Головин Г.С., Зырянова Е. В., Гюльмалиев А. М. и др. Предпосылки создания в России производства горного воска. // Российский химический журнал. Том XXXVIII. 1994. № 5. С. 80–82.
2. Белькевич П.И., Голованов Н. И. Воск и его технические аналоги. — Мн.: Наука и техника. 1980. С. 176.
3. Белькевич П.И., Голованов Н. Г., Долидович Е. Ф. Битумы торфа и бурого угля.- Мн.: Наука и техника. 1989. С. 125.
4. Шпакодраев К.М., Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Исмагилов З. Р. Ультразвуковое воздействие как способ увеличения выхода битумоидов при О-алкилировании бурого угля // Химия твердого топлива. — 2021. — № 5. С. 45–55.
5. Шпакодраев К. М. Исследование состава этанольного экстракта бурого угля для выделения биологически активных веществ / К. М. Шпакодраев, С. И. Жеребцов, О. В. Смотрина, Н. В. Малышенко, Л. В. Сотникова, З. Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2019. — № 4. — С. 431–436.
6. Шпакодраев К. М. Исследование состава н-гептанового и спиртобензольного экстракта бурого угля для выделения биологически активных веществ / К. М. Шпакодраев, С. И. Жеребцов, З. Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2019. — № 6. — С. 685–691.
7. Шпакодраев К. М. Влияние О-алкилирования н-бутанолом бурого угля на выход и состав битумоидов / К. М. Шпакодраев, С. И. Жеребцов, Н. В. Малышенко, З. Р. Исмагилов // Химия твердого топлива. — 2020. — № 4. — С. 34–43.
8. Sergey Zherebtsov, Kirill Shpakodraev, Natalia Malyschenko, Konstantin Votolin, Zinifer Ismagilov. Stimulation of Low-Temperature Dissolution of Organic Matter of Brown Coal, Composition of Bitumoids //Atlantis Highlights in Chemistry and Pharmaceutical Sciences. —2021. -V. 2. -P. 108–117.
9. Русчев Д. Д. Химия твердого топлива / Д. Д. Русчев. — Л.: Химия, 1976. — 253 с.
10. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д. С. Орлов. — М.: Изд-во МГУ, 1990. — 325 с.
11. Вотолин К.С., Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р. Технологии получения комплексных гранулированных гуматных удобрений и эффективность их применения // Вестник КузГТУ. — 2016. — № 6. — С. 169–178.
12. Головин Г. С. Состояние и перспективы производства химических продуктов из угля // Российский химический журнал. 1994. — XXXVIII. — № 5. — с. 7–11.
13. Жеребцов С.И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Андроханов В. А., Соколов Д. А., Дугаржав Ж., Исмагилов З. Р. Структурно-групповой состав и биологическая активность гуминовых кислот бурых углей // Химия твердого топлива. — 2019. — № 3. — С. 19–25.
14. Жеребцов С.И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Андроханов В. А., Соколов Д. А., Дугаржав Ж., Исмагилов З. Р. Исследование биологической активности гуминовых веществ для создания препаратов против опустынивания // Химия в интересах устойчивого развития. — 2019. -Т. 27. — № 2. — С. 155–163.

15. Жеребцов С.И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С. Шпакод-раев К. М., Исмагилов З. Р. Исследование зависимости биологической активности от структурных параметров нативных и модифицированных буроугольных гуминовых кислот // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2020. – Т. 28. – № 2. – С. 152–158.
16. Соколов Д.А., Добрянская С.Л., Андроханов В.А., Клековкин С.Ю., Госсен И. Н., Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Дугаржав Ж. Оценка влияния структурно-группового состава гуминовых кислот бурых углей на их биологическую активность в условиях техногенных ландшафтов // *Вестник КузГТУ*. – 2018. – № 5. – С. 90–100.
17. Жеребцов С.И., Вотолин К. С., Малышенко Н. В., Смотрина О. В., Дугаржав Ж., Исмагилов З. Р. Оптимальные параметры получения гуминовых кислот из бурых углей с определенным структурно-групповым составом // *Химия твердого топлива*. – 2019. – № 5. – С. 3–11.
18. Вотолин К.С., Жеребцов С. И., Смотрина О. В. Получение и оценка биологической активности комплексных гранулированных гуматных удобрений // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2017. – Т. 25. – № 3. – С. 351–356.
19. S.I. Zerebtsov, N.V. Malyshenko, Votolin K. S., Shpakodraev K. M., Ismagilov Z. R. Biological Activity of Native and Modified Humic Acids // *Solid Fuel Chemistry*. 2020. Vol.54. No. 4. Pp.191–195. DOI: 10.3103/S0361521920040096
20. Вотолин К. С. Разработка технологических основ получения гуматного органоминерального удобрения с пролонгированным эффектом // *Развитие* – 2018: матер. ежегодной конф. молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН. Кемерово, 10–12 апреля 2018. С. 69–78.
21. Сорбция катионов металлов бурыми углями и гуминовыми кислотами. Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Исмагилов З. Р. *Кокс и химия*. 2020. № 3. С. 40–47.
22. Жеребцов С.И., Малышенко Н. В., Брюховецкая Л. В., Лыршиков С. Ю., Исмагилов З. Р. *Кокс и химия*. 2018. № 7. С. 35–38.
23. Взаимодействие катионов меди, цинка и марганца с бурыми углями и гуминовыми кислотами. Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Брюховецкая Л. В., Исмагилов З. Р. *Кокс и химия*. 2017. № 10. С. 29–35.
24. Zherebtsov S.I., Malyshenko N.V., Bryukhovetskaya L.V., Lyrshchikov S. Yu., Nikitin A.P., Ismagilov Z. R. Influence of Chemical Modification on the Structure, Composition and Properties of Lignite Humic Acids // *Coke and Chemistry*. 2018. V.61. No.10. p.396–400.
25. Головин Г.С., Зырянова Е. В., Гюльмалиев А. М. и др. Предпосылки создания в России производства горного воска. // *Российский химический журнал*. Том XXXVIII. 1994. № 5. С. 80–82.
26. Покуль Т.В., Крюкова В. Н., Комарова Т. Н. и др. Битуминозные бурые угли Хандинского месторождения западного региона БАМа // *Химия твердого топлива*. 1988. № 1. С. 3–8.



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ И НЕФТЕХИМИИ



**Александр Степанович
Носков**

Заместитель директора по научной работе
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии
наук» член-корреспондент
РАН, профессор, доктор
технических наук

Уровень развития каталитических технологий определяет экономическую эффективность и экологическую безопасность почти всех процессов нефтепереработки и нефтехимии, а также химической промышленности в целом. Производство моторного топлива (авиакеросина, дизельного топлива и высокооктанового бензина) не обходится без применения каталитических процессов.

Крупнотоннажные производства полиэтилена и полипропилена, аммиака и метанола также основаны на использовании каталитических процессов. В масложивой промышленности только катализ позволяет получать из растительного масла маргарин и специальные твердые жиры. Велика роль каталитических процессов при производстве лекарственных субстанций в фармацевтике. В целом объем производимой в России продукции на основе каталитических технологий можно оценить в 5-6 трлн руб./год. Необходимым элементом любой каталитической технологии является катализатор. Номенкла-

тура необходимых катализаторов составляет несколько сотен различных модификаций. В зависимости от процессов время жизни катализаторов в реакторе составляет от нескольких минут (процессы каталитического синтеза полиэтилена и полипропилена) до 10 лет (процесс метанирования при производстве аммиака). Объем потребления различных марок катализаторов в России составляет около 70 тыс. тонн в год. В силу разных обстоятельств доля импортных катализаторов в промышленных процессах составляет от 30-40% (отдельные процессы нефтепереработки) до 100% (большинство процессов нефтехимии).

СТРУКТУРА И ФУНКЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ



Анализу современного состояния обеспечения базовыми катализаторами предприятий российской промышленности и перспективам замещения используемых импортных катализаторов российскими посвящена настоящая статья.

Научные исследования и перспективы импортозамещения катализаторов нефтепереработки и нефтехимии

Каталитические процессы, разработанные и промышленно освоенные в середине XX века, базировались на использовании отечественных катализаторов. Это сохраняется, как правило, и сейчас. В качестве примеров можно привести обеспеченность российскими катализаторами установок процесса крекинга и риформинга и ряд процессов дегидрирования в нефтехимии. В этих процессах, имеющийся в России научно-технический задел и производственные мощности по выпуску катализаторов позволяют относительно легко и оперативно провести замену импортных катализаторов. Научно-технический уровень отечественных разработок не уступает лучшим известным импортным катализаторам. Период массового использования на российских заводах импортных катализаторов на установках крекинга вакуумного газойля, риформинга и изомеризации бензиновых фракций был обусловлен активным маркетингом и сервисными услугами со стороны зарубежных поставщиков в конце XX века. В настоящее время такой подход полностью освоен и российскими производителями катализаторов.

Другая группа крупнотоннажных процессов нефтепереработки начала массово создаваться на российских нефтеперерабатывающих заводах преимущественно в XXI веке. Вследствие

требований лицензиаров в создаваемых установках использовались только импортные катализаторы. Однако наличие научного задела в институтах РАН, университетах и исследовательских центрах нефтяных компаний позволило достаточно оперативно разработать технологии синтеза российских катализаторов.

В качестве положительных примеров высокого научного уровня исследований, результаты которых нашли применение в производстве катализаторов нефтепереработки, следует, прежде всего, привести катализаторы крекинга вакуумного газойля и риформинга бензиновых фракций [1÷3].

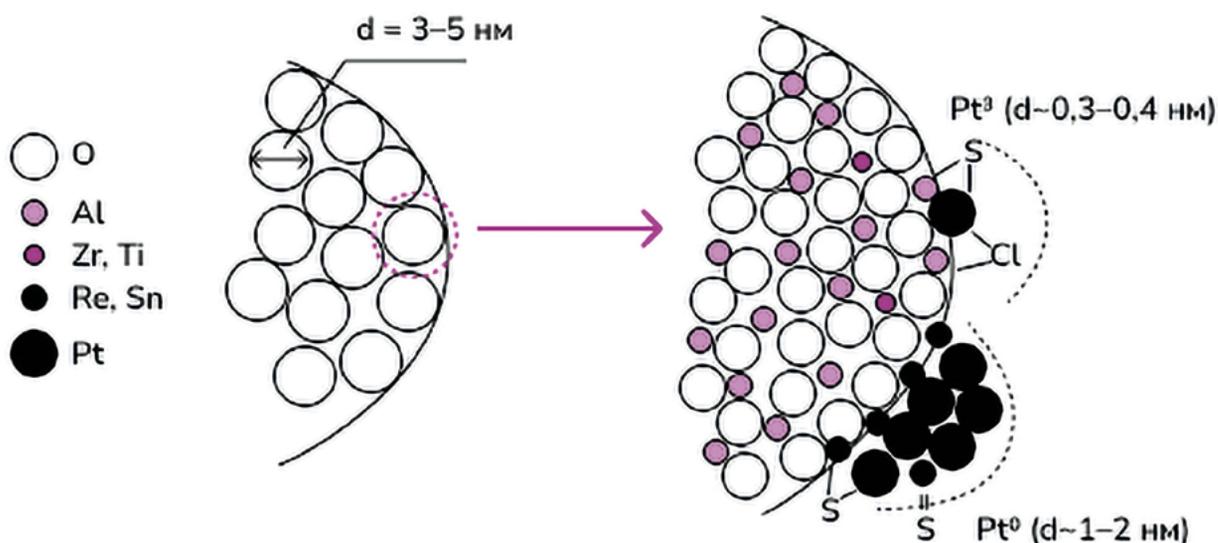
Катализаторы крекинга представляют сложную композиционную систему, где каждый компонент отвечает за реализацию определенных химических реакций.

Первичный крекинг высокомолекулярных углеводородов происходит на неорганических компонентах катализатора (матрице). Следующую стадию крекинга обеспечивает использование ультрастабильного цеолита типа Y. Именно этот цеолит дает возможность получения из высокомолекулярных углеводородов, содержащих более 30 атомов углерода, высокооктанового бензина. Для получения сырья (олефинов — этилена и пропилена) для нефтехимии служит уже цеолит ZSM-5.

Сейчас разработан широкий ассортимент катализаторов крекинга различного назначения [1]:

- для максимального выхода бензина (до 60%);
- для получения легких олефинов (этилена и пропилена) (выход более 25%);

СТРУКТУРА КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ



- для переработки тяжелого вакуумного газойля, содержащего много металлов (до 10000 ppm никеля и ванадия);
- для снижения выбросов токсичных компонентов (оксидов углерода, азота и серы) в газах регенерации катализаторов.

Имеющиеся промышленные мощности на АО «Газпромнефть-Омский НПЗ» и ООО «КНТ-Групп» (г. Ишимбай), а также вновь строящийся завод АО «Газпромнефть – Каталитические системы» в г. Омске полностью обеспечат все потребности российских НПЗ и позволят выйти на зарубежные рынки. За последние годы российскими заводами произведено около 60 тыс. тонн катализаторов крекинга и переработано с их применением более 120 млн тонн сырья (вакуумного газойля) в автомобильный бензин.

Научные исследования в области катализаторов крекинга активно развиваются, прежде всего, в Центре новых химических технологий Федерального исследовательского центра «Институт катализа СО РАН» (г. Омск) (ЦНХТ ФИЦ «ИК СО РАН») [1] и ООО «КНТ-Групп», что служит надежным обеспечением для импортозамещения сейчас и гарантий в будущем.

Эффективно идет развитие научных исследований и их промышленное использование в области катализаторов риформинга для неподвижного слоя, которые обеспечивают полу-

чение высокооктанового бензина из низкооктанового прямогонного бензина. Катализаторы риформинга базируются на применении особо чистого активного оксида алюминия, промотированного несколькими металлами (цирконий, олово, титан и др.). В качестве активного компонента катализатора выступает платина. В ходе синтеза катализаторов требуется обеспечить необходимую дисперсность платины (около 1 нм) и ее стабильность в ходе службы катализатора (4-6 лет).

Основные научные исследования в области катализаторов риформинга проводятся в ЦНХТ ФИЦ «ИК СО РАН» (г. Омск) [2] и ООО «НПП Нефтехим» [4] (г. Краснодар). Промышленное производство катализаторов риформинга в основном осуществляется на АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза (АО «АЗКиОС») (ПАО «НК «Роснефть»). Также производство катализаторов риформинга имеется на ООО «Нижегородские катализаторы» с участием ООО «НПП Нефтехим». За последние годы в хозяйственный оборот введено более 1000 тонн катализаторов риформинга, что позволяет ежегодно перерабатывать более 8 млн тонн бензинового сырья.

Дальнейшее развитие отечественного производства катализаторов риформинга связано с модернизацией и развитием АО «АЗКиОС» (г. Ангарск), а также с разработкой и началом производства в России специального шарико-

вого катализатора риформинга для установок с движущимся слоем. Оценки позволяют прогнозировать к 2025 г. использование российских катализаторов риформинга в промышленных установках на уровне 70-75%.

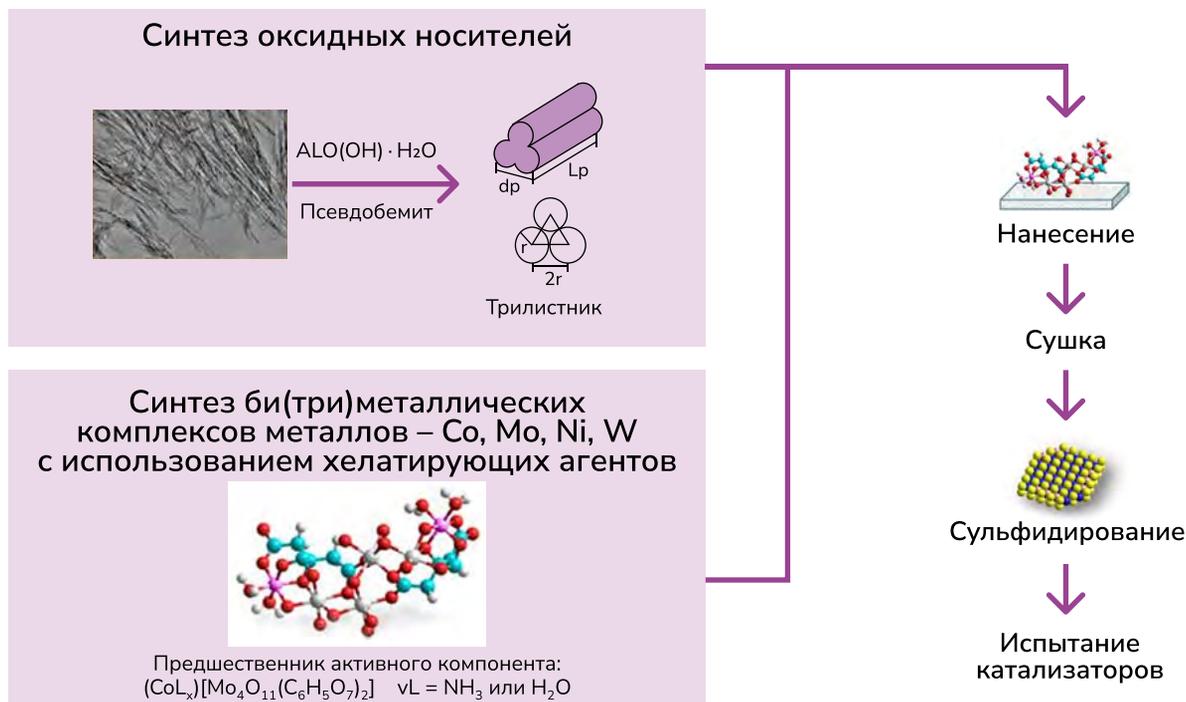
Потребность российских нефтеперерабатывающих заводов в современных катализаторах гидроочистки нефтяных фракций (прежде всего дизельного топлива и вакуумного газойля) обусловила активное развитие исследований в ряде организаций России: ФИЦ «Институт катализа СО РАН» [5], Самарский государственный технический университет [6], ООО «РН-ЦИР (ПАО «НК «Роснефть»», ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации» и др. В общем виде схема синтеза катализаторов гидроочистки приведена ниже. Наибольшее влияние на активность катализаторов гидроочистки имеют свойства носителя. Исходным сырьем для получения пористых носителей сложных форм (как правило, в форме три- (или тетра) лобов) служат соединения алюминия (псевдобемит) специальной морфологии. Другой активной частью для синтеза катализаторов служат би(три)металлические комплексы металлов – кобальта, молибдена, никеля, вольфрама. Синтезированные

комплексы непременно должны обладать водорастворимостью, что обеспечивает их нанесение на твердые пористые носители путем пропитки в промышленных условиях.

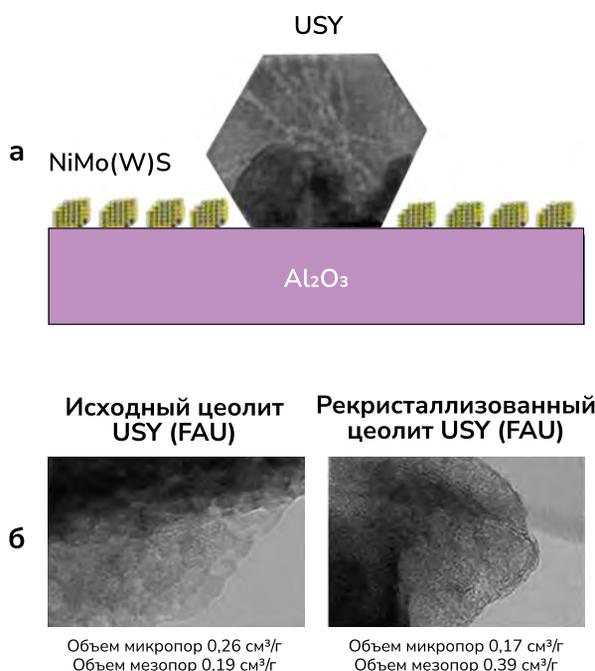
Завершающей стадией синтеза катализаторов гидроочистки является перевод нанесенных оксидных комплексов в каталитически активное состояние, который осуществляется путем сульфидирования уже в промышленных реакторах.

В настоящее время производство в России современных катализаторов гидроочистки осуществляется ООО «РН-кат» (г. Стерлитамак) и ООО «Газпромнефть – каталитические системы». В период 2020-2022 гг. данные предприятия произвели и ввели в промышленную эксплуатацию около 600 тонн катализаторов гидроочистки. После завершения в 2022 г. строительства в г. Омске нового катализаторного завода компании ПАО «Газпром нефть» суммарная мощность по производству катализаторов гидроочистки в России составит около 8 тыс. тонн/год. Это позволит не только полностью обеспечить потребность российских заводов, но и даст возможность предлагать данные катализаторы на экспорт.

Схема синтеза катализаторов гидроочистки нефтяного сырья [5]



Структура катализаторов гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций.



- а) Наличие гидрирующего (NiMo(W)S) и крекирующего компонентов (USY),
- б) Модифицирование цеолита Y.

Развитие процессов глубокой переработки нефти обусловило формирование спроса на катализаторы гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций – вакуумного газойля. Процесс гидрокрекинга является одним из самых сложных процессов нефтепереработки. Он осуществляется при давлении около 200 атмосфер при большом избытке водорода – объемное отношение водорода к сырью до 2000. Такие условия позволяют получать из тяжелого сырья с температурой кипения до 7000 С высококачественное дизельное топливо и авиационный керосин. Степень совершенства процесса гидрокрекинга можно охарактеризовать следующим показателем – в ходе процесса содержание соединений серы снижается в 10 000 раз! Катализаторы гидрокрекинга совмещают в своем составе крекирующие (USY) и гидрирующие (NiMo(W)S) компоненты. В качестве гидрирующих компонентов выступают сульфиды металлов (никеля, молибдена, вольфрама), а за крекинг тяжелых углеводородов отвечают ультрастабильные цеолиты типа Y. Необходимым условием обеспечения эффективности катализаторов гидрокрекинга является наличие в цеолитах мезопористой структуры. Это требует специальных методов обработки исходных синтетических цеолитов с целью увеличения

объема мезопор. Увеличение объема мезопор в два раза (с 0,19 до 0,39 см³/грамм) ведет к росту выхода дизельного топлива и керосина на 10%. Для типичной промышленной установки гидрокрекинга этот прирост составляет около 200 тыс. тонн дополнительного моторного топлива в год. Суммарный выход светлых нефтепродуктов (нафта, авиационный керосин, дизельное топливо) в процессе гидрокрекинга превышает 95%.

В настоящее время научные исследования ряда организаций (ФИЦ «Институт катализа СО РАН», ИНХС РАН, МГУ с участием ПАО «Газпром нефть» [7], ООО «РН-ЦИР») позволили разработать отечественные катализаторы гидрокрекинга, не уступающие известным образцам зарубежных компаний.

Промышленное производство вновь разработанных отечественных катализаторов гидрокрекинга возможно на базе ООО «РН-кат» (г. Стерлитамак) в объеме до 1000 тонн/год и на вновь создаваемом заводе ПАО «Газпром нефть» (до 2000 тонн/год). Необходимым первым шагом по замене импортных катализаторов на отечественные является наработка и испытания опытно-промышленной партии

катализатора гидрокрекинга на одной из промышленных установок. Сдерживающими факторами являются лицензионные ограничения по использованию отечественных катализаторов и большой объем единовременной загрузки катализатора в отдельный реактор (100-200 тонн). Последнее обуславливает технологический риск при использовании вновь разработанного катализатора гидрокрекинга.

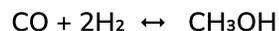
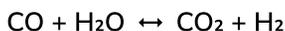
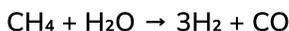
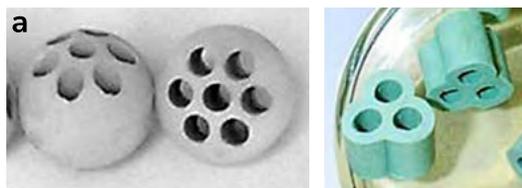
Весьма сложная ситуация складывается с обеспечением отечественными катализаторами предприятий азотной промышленности. Это касается катализаторов для установок получения водорода (катализаторы парового риформинга природного газа и средне(высоко) температурной паровой конверсии СО) в составе комплексов синтеза аммиака и метанола, а также собственно катализаторов синтеза метанола (см. рис. 1).

Современные катализаторы парового риформинга природного газа должны демонстрировать устойчивую работу при соотношениях пар/газ не более 2. Избыток водяного пара ведет к росту энергозатрат. В настоящее время активность научных исследований в России в области данных катализаторов невелика. Производимые на ООО «НИАП-катализатор» (г. Новомосковск) и АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», они используются, как правило, на относительно небольших установках азотной промышленности и построенных в XX веке установках получения водорода на предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности. Суммарный объем производства этих катализаторов в России не превышает 400 тонн/год, что примерно в 10 раз меньше годовой потребности российских заводов (около 4000 тонн). Для устранения импортозависимости необходимо восстано-

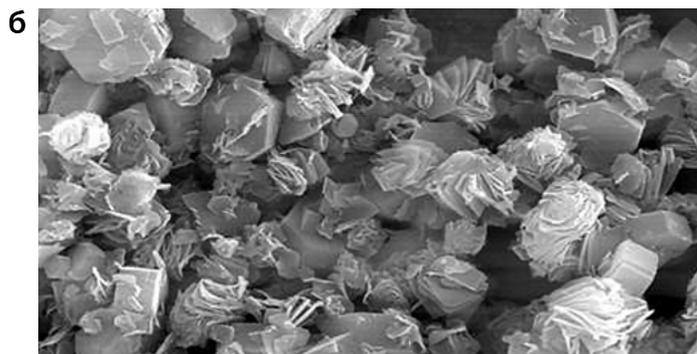
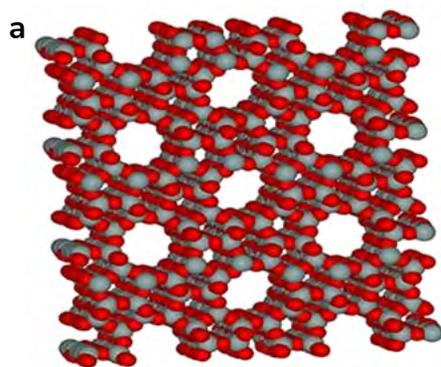
вить опытно-испытательной базы по тестированию катализаторов парового риформинга природного газа (ООО «НИАП-катализатор») и создание современного производства таких катализаторов на основе российских научных разработок.

Несколько более оптимистично видятся перспективы преодоления импортозависимости в области катализаторов паровой средне- и низкотемпературной конверсии оксида углерода и синтеза метанола. На основе исследований ряда институтов (ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Институт органической химии РАН, ИНХС РАН) и ООО «НИАП-катализатор» разработана единая технологическая платформа, позволяющая производить упомянутую выше номенклатуру катализаторов. Технология основана на процессе осаждения катионов металлов из водных растворов солей, обеспечивающем глубокое химическое взаимодействие компонентов и гарантированное качество конечного продукта. Технология была успешно опробована при производстве данных катализаторов на Ульбинском металлургическом заводе (г. Усть-Каменогорск, Казахстан) в конце XX века. Произведенные на этом предприятии катализаторы успешно эксплуатировались на ряде заводов азотной промышленности. В настоящее время производственные мощности позволяют производить в России не более 400-500 тонн/год катализаторов средне- и низкотемпературной конверсии оксида углерода и синтеза метанола при годовой потребности в этих катализаторах к 2025 г. около 5000 тонн. Одним из вариантов решения проблемы импортозамещения данных типов катализаторов в азотной промышленности является реализация комплексного научно-технического проекта с участием ведущих научно-исследовательских организаций

Реакции



1



2

и промышленных предприятий.

Пожалуй, самая острая проблема импортозамещения катализаторов приходится на катализаторы полимеризации этилена и пропилена. Наряду с практически полной зависимостью российских предприятий нефтехимии от импорта этих катализаторов, ситуация осложнена одноразовым использованием катализаторов полимеризации в технологических процессах. Данные катализаторы являются расходным материалом и, прекращение их поставок с неизбежностью ведет к остановке крупнейших производств полиэтилена и полипропилена в России.

В России создан научный задел практически для всей номенклатуры современных катализаторов полимеризации олефинов. Это титан-магниевые катализаторы (ТМК), разработанные в России [8,9] и уже производимые на основе российских исследований за рубежом. Разработаны и освоено производство хромовых катализаторов полимеризации [10]. Разработан метод синтеза металлоценовых и постметаллоценовых катализаторов полимеризации [11], а также научные основы синтеза носителей для катализаторов на основе диоксида кремния. Основные исследовательские возможности по синтезу катализаторов полимеризации сосредоточены в институтах РАН (ФИЦ «Институт катализа СО РАН», ИНХС РАН, ИХФ РАН), МГУ и ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург). Для промышленных испытаний ТМК синтеза полиэтилена в России имеется опытно-промышленная установка, позволяющая нарабатывать до 1 тонны катализаторов в год. Для преодоления импортозависимости в области катализаторов полимеризации олефинов необходимо на первом этапе создание производства ТМК мощностью до 150 тонн/год.

Такое производство позволит в дальнейшем расширять номенклатуру выпускаемых катализаторов за счет синтеза перспективных металлоценовых и постметаллоценовых катализаторов, а также нефталатных катализаторов полимеризации. Современный уровень российских разработок вполне может позволить создать такое производство в течение 3-4 лет.

Производство подавляющего большинства современных крупнотоннажных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии требует использования высокотехнологичной сырьевой базы. В качестве одного из базовых сырьевых компонентов катализаторов являются синтетические цеолиты (см. рис. 2). Технология синтеза цеолита предполагает использования высоких давлений и температур и специального оборудования (автоклавы). В катализаторах нефтепереработки и нефтехимии используются различные марки цеолитов — от простейших типа Y (в катализаторах крекинга вакуумного газойля) до весьма химически сложных по составу и производству цеолитов типа SAPO-31 (катализаторы получения зимних/арктических топлив и масел). В научных организациях России накоплен значительный научный потенциал по научным основам синтеза широкого ассортимента цеолитов: ZSM-5, ZSM-22 и 23, SAPO-31 и 41 и др.

1. а) Катализаторы парового риформинга природного газа; б) катализаторы паровой конверсии оксида углерода; в) катализаторы синтеза метанола.

2. Пример синтетических цеолитов.
а) Структура цеолитов, б) микрофотография цеолита марки ZSM-5.

Научные компетенции ИНХС РАН, МГУ (химический факультет), ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Башкирского научного центра РАН, а также исследователей малого предприятия ООО «Цеолитика» соответствуют мировому научному уровню. Однако фактически только две марки цеолитов, используемых в катализаторах, производятся в России в промышленных масштабах (цеолиты типа Y и ZSM-5). Для решения проблемы импорта катализаторов нефтепереработки и нефтехимии требуется создание в России производства широкой номенклатуры синтетических цеолитов мощностью до 800 тонн/год на основе научных разработок отечественных организаций. Особенно остро проблема производства цеолитов и катализаторов на их основе стоит в производстве зимних/арктических топлив и масел.

Заключение

Подводя итоги настоящей статьи надо отметить следующее.

1. На основе научных разработок институтов РАН, вузов и исследовательских центров крупных компаний создана технологическая база для импортонезависимости России в области массовых базовых катализаторов нефтепереработки (крекинга, риформинга, гидроочистки).
2. В области катализаторов нефтехимии (прежде всего, катализаторов полимеризации) имеющиеся научные разработки институтов РАН и отдельных вузов (МГУ) позволяют обеспечить импортозамещение ряда катализаторов при создании промышленных мощностей на основе данных разработок.
3. Одним из ключевых вопросов по импортонезависимости является обеспечение российских производств катализаторов высокотехнологическими сырьевыми компонентами (прежде всего, синтетическими цеолитами и особо чистым оксидом алюминия). Для решения этой задачи целесообразна интеграция научных организаций и производственных компаний в едином комплексном проекте.

Автор глубоко признателен сотрудникам ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», которые содействовали сбору фактической информации по промышленным катализаторам ■

Литература

1. Доронин В. П., Сорокина Т. П., Потапенко О. В., Липин П. В., Дмитриев К. И., Короткова Н. В., Гурьевских С. Д. Возможности современной технологии производства катализаторов крекинга на АО «Газпромнефть-ОНПЗ» // Катализ в промышленности 2016 г. № 6. С. 71-76.
2. Белый А. С., Смольков М. Д., Кирьянов Д. И., Белоухов Е. А., Трегубенко В. Ю., Затолокина Е. В. Катализаторы риформинга. Разработка и освоение технологии производства // Деловой журнал Neftegaz. RU. 2020. № 3 (99). С. 38-42.
3. Пинаева Л. Г., Доронин В. П., Белый А. С., Лавренов А. В., Капустин В. М., Носков А. С. Современные катализаторы нефтепереработки: научно-технический уровень и обеспечение российскими катализаторами предприятий топливно-энергетического комплекса России // Мир нефтепродуктов. Вестник компаний. 2020. № 2. С. 6-16.
4. Шакун А. Н., Федорова М. Л. Российские катализаторы и технологии для производства высококачественных автомобильных бензинов // Форум «Инновационные технологии в области производства и использования горюче-смазочных материалов». Санкт-Петербург. 2013. С. 60-68.
5. Klimov O. V., Pashigreva A. V., Fedotov M. A., Kochubey D. I., Chesalov Y. A., Buchtiyarova G. A., Noskov A. S. Co-Mo Catalysts for Ultra-Deep HDS of Diesel Fuels Prepared via Synthesis of Bimetallic Surface Compounds // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2-10. V.322. N1-2. P. 80-89.
6. Пимерзин А. А., Никульшин П. А., Томина Н. Н. Высокоактивные сульфидные катализаторы для гидрогенизационных процессов нефтепереработки // В книге: III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Тезисы докладов конгресса. 2017. С. 244.
7. Казаков М. О., Надеина К. А., Климов О. В. и др. Разработка новых отечественных катализаторов глубокой переработки вакуумного газойля // Катализ в промышленности. 2016. № 6. С. 85-93.
8. Салахов И. И., Батыршин А. З., Сергеев С. А., Букатов Г. Д., Барабанов А. А., Сахабутдинов А. Г., Захаров В. А., Гильманов Х. Х. Полимеризация пропилена в жидком мономере в присутствии современных высокоэффективных титан-магниевого катализаторов // Катализ в промышленности. 2014. № 2. С. 27-31.
9. Микенас Т. Б., Захаров В. А., Никитин В. Е., Ечевская Л. Г., Мацько М. А. Нанесенные катализаторы циглерового типа для производства полиэтилена (ПЭ): влияние состава активного компонента, способов его формирования и модификаторов на активность катализаторов и молекулярную структуру ПЭ и сополимеров этилена с α -олефинами // Катализ в промышленности. 2011. № 2. С. 22-28.
10. Патент РФ 2289591. Способ получения полиэтилена низкого давления. Акланов В. А., Баулин А. А., Бобров Б. Н., Кудряшов В. Н., Поташкин А. Ф. // Опубл. 20.12.2006. Бюл. № 35-21 с.
11. Нифантьев И. Э., Сметанников О. В., Тавторкин А. Н., Чирнова М. С., Ивченко П. В. Титаномagneвые нанокатализаторы полимеризации // (ОБЗОР) НАНОГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ. 2016. том 1. № 1. С. 19-30.





1

[ВЕРНУТЬСЯ К СОДЕРЖАНИЮ](#)

Перспективные материалы и изделия на их основе

30	Смазочные материалы и герметики для клапанов и задвижек
32	Инновационное средство для пылеподавления
33	Инновационные материалы для создания биоцидных покрытий
35	Микросферические сорбенты для иммобилизации жидких радиоактивных отходов
42	Пористые углерод-углеродные композиционные материалы
45	Разработка методик получения оксидных сцинтилляционных кристаллов для медицины, геологоразведки, систем безопасности и экспериментов по физике элементарных частиц в условиях низких градиентов температуры
48	Новый метод синтеза железо-диспрозиевого граната для получения магнитострикционных материалов
51	Технология получения порошкообразного гидрофильного органобентонита
53	Гибкие проводящие электроды на основе графена

СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ГЕРМЕТИКИ ДЛЯ КЛАПАНОВ И ЗАДВИЖЕК



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти Сибирского
отделения Российской академии
наук (ИХН СО РАН)
634055, г. Томск,
пр. Академический, 4

Борило Анатолий Владимирович

заведующий химико-технологической группой,
кандидат химических наук
тел. +7-913-820-2371, bor@ipc.tsc.ru

В рамках импортозамещения разработаны и изготовлены лабораторные образцы следующих смазочных материалов для клапанов и задвижек, используемых в нефтегазовой промышленности:

1. Смазка ИХН-1, аналог американской Chemola tm Desco 50-XT;
2. Смазка ИХН-2, аналог американской Chemola tm Desco Valve Cut;
3. Смазка ИХН-3, аналог американской Desco 622;
4. Смазка ИХН-4, аналог американской Desco TFE-SEAL 104;
5. Смазка ИХН-5 аналог американской Desco 600;
6. Смазка ИХН-6, аналог американской Desco GREEN WELLHEAD PAK.

Смазка ИХН-1 может быть использована в качестве наполнителя корпуса задвижки при температурах от минус 60°C до плюс 150°C. Базовое масло минеральное. Пенетрация смазки 265–295 ед. по ГОСТ 5346–78.

Смазка ИХН-2 предназначена для растворения и удаления остаточных смол, лаковых отложений, которые затрудняют работу клапанов.

Смазка ИХН-3 создана на основе синтетических масел с добавлением уплотняющих добавок, что обеспечивает хорошие смазывающие и герметизирующие свойства. Позволяет работать при контакте с алифатическими углеводородами, маслами. Рабочие температуры от минус 60°C до плюс 200°C. Смазка изготавливается в виде брусочков с пенетрацией 80–100 ед. по ГОСТ 5346–78.

Смазка ИХН-4 на основе синтетических масел применяется для работы с углеводородными средами при температурах от минус 18°C до плюс 200°C. Содержит мелкодисперсный тефлон. Используется в резьбовых соединениях, прокладках, в сальниковых коробках запорного оборудования. Смазку готовят в виде брусочков с пенетрацией 80–100 ед. по ГОСТ 5346–78.





Смазка ИХН-5 на основе синтетических масел предназначена для герметизации запорных устройств устьевого нефтегазового оборудования нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений. Рабочие температуры от минус 30°С до плюс 200°С. Смазку готовят в виде брусочков с пенетрацией 80–130 ед. по ГОСТ 5346–78.

Смазка ИХН-6 разработана на основе силиконового масла и инертных синтетических волокон. Применяется для устьевого оборудования при добыче нефти и газа. Рабочие температуры от минус 50°С до плюс 120°С. Смазку готовят в виде брусочков с пенетрацией 10–30 ед. по ГОСТ 5346–78.

На данный момент совместно с ООО «Газпром трансгаз Томск» планируется провести опытно-промышленные испытания, по результатам которых будет принято решение об организации производства этих смазок в требуемом количестве.

В рамках импортозамещения на опытной базе ИХН СО РАН получают комплексное алюминиевое мыло, которое используется ООО «Спутник» для изготовления алюминиевой смазки Lubrin Black 800 — аналога американской многофункциональной смазки SurStik 800 фирмы Whitmore's.

SurStik 800 — это противозадирная смазка с высокими эксплуатационными характеристиками, разработанная для использования в открытых

зубчатых передачах и других тяжело нагруженных механизмах, работающих в наиболее жестких условиях и неблагоприятных средах. Она используется для смазывания открытых зубчатых передач в драглайнах, экскаваторах, дробилках, сушильных печах, в тяжело нагруженных подшипниках.

Ранее смазка SurStik 800 широко использовалась для техники, работающей на угледобывающих предприятиях Кузбасса, но затем она была заменена на менее дорогую — Лукойл Карбофлекс OG HD, производимую ООО «Интесмо» (дочерняя структура ООО «Лукойл»). Смазка серии Лукойл Карбофлекс OG HD — высококачественная специальная смазка для скребково-канатных экскаваторов и ковшей, созданная на основе высоковязкого минерального масла и комплексного алюминиевого мыла, для получения которого использовался продукт KOMAD 8400, производимый в Венгрии (в настоящее время недоступен из-за санкций).

На данный момент ООО «Спутник» изготовило 5 тонн смазки Lubrin Black 800 на основе комплексного алюминиевого мыла, полученного в ИХН СО РАН. После завершения испытаний ООО «Спутник» планирует производить до 60 тонн этой смазки в месяц с возможным последующим расширением производства ■

ИННОВАЦИОННОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ПЫЛЕПОДАВЛЕНИЯ



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН) 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Просанов Игорь Юрьевич

старший научный сотрудник, доктор физико-математических наук
тел. 8 (383) 233-24-10*1125, prosanov@mail.ru

В последние годы высокую актуальность приобрела проблема борьбы с пылью. В городах она особенно досаждала в весенний период. Традиционным и относительно малозатратным способом пылеподавления является полив водой проезжей части и тротуаров. Ранней весной такое не практикуется из-за низких температур. При этом существуют более сложные составы для пылеподавления, которые допускают пониженную температуру использования. Однако их применение в городских условиях пока не распространено. Действие составов для пылеподавления обычно основано на способности некоторых веществ адсорбировать влагу. При добавлении этих веществ к пыли происходит её увлажнение и слипание частиц, что приводит к снижению её выброса в атмосферу при механическом воздействии. Таким образом, действие специализированных средств для обеспыливания сводится, в конечном счёте, к увлажнению субстрата. При их применении возникает проблема вымывания этих препаратов, требующее их дополнительного внесения, что, в свою очередь, увеличивает расходы на борьбу с запылением. Соответственно, задачами, решаемыми при использовании средств обеспыливания, является как можно более длительное сохранение влаги и борьба с вымыванием препарата.



Просанов Игорь Юрьевич, старший научный сотрудник, доктор физико-математических наук

В ИХТТМ СО РАН было предложено использовать вместо традиционных компонентов средств обеспыливания их полимерные комплексы. Было установлено, что они дольше сохраняют влагу, обеспечивают дополнительное, за счёт полимера, связывание частиц пыли и сохранение гигроскопичного компонента в субстрате. В ходе исследований определялись стехиометрический состав комплексов и оптимальные режимы их применения для пылеподавления. Предполагается, что первоначальная обработка объекта должна быть произведена раствором комплекса повышенной концентрации. Затем повторные проливы можно выполнять обычной водой либо низкоконтрированными растворами для компенсации вымывания. Экономия возникает благодаря более длительным периодам между повторными проливами при применении полимерных комплексов по сравнению с обычными средствами или водой. Полимерные комплексы имеют пониженную температуру замерзания, поэтому они могут использоваться в ранний весенний период, когда проблема пыления стоит особенно остро. Их стоимость незначительно превышает стоимость традиционных средств пылеподавления.

ИХТТМ СО РАН готов поставлять потребителям новое средство пылеподавления и проводить сопроводительные мероприятия по оптимизации технологии его применения ■

ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН) 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Просанов Игорь Юрьевич

старший научный сотрудник, доктор физико-математических наук
тел. 8(383) 233-2410 *1125, prosanov@mail.ru

В связи с эпидемией коронавируса возросла актуальность фундаментальных исследований и прикладных разработок в области средств защиты от инфекций. Оказались востребованными результаты проводившегося в ИХТТМ СО РАН в течение нескольких лет изучения новых соединений — гибридных полимерных комплексов на основе которых был создан ряд биоцидных материалов.

Достаточно давно уже была известна группа водорастворимых полимеров, склонных к образованию комплексных соединений с некоторыми неорганическими веществами. Типичным представителем этого класса является поливиниловый спирт (ПВС), сам по себе обладающий хорошей плёнкообразующей способностью [1].

Оказалось, что неорганические соединения, образующие комплексы с ПВС, в большинстве своём обладают также и биоцидной активностью. Ярким примером является комплекс ПВС с йодом. Уже в течении длительного времени он используется как лекарственное средство «Йодиол». Другим хорошо известным соединением является комплекс ПВС с борной кислотой, которому даже присвоен свой номер-идентификатор химических веществ CAS. Борная кислота сама по себе также широко известна в качестве антисептического средства.

Оказалось, что комплексные соединения ПВС с неорганическими веществами, имеющими биоцидную активность, обладают дополнительными преимуществами в плане практического использования. Эти преимущества возникают из синергии полезных свойств их исходных компонентов — высокой плёнкообразующей способности ПВС и биоцидного действия неорганического составляющего. Обычная



Биоцидные составы

проблема, связанная с использованием неорганических веществ как антисептиков, заключается в том, что они представлены в порошкообразном виде. В такой форме они плохо сцепляются с поверхностью защищаемого объекта и легко удаляются с неё под воздействием внешних факторов. Чтобы закрепить частицы вещества с биоцидным действием, иногда используют различные связующие/склеивающие составы. Однако такой подход имеет существенный недостаток. Частицы обволакиваются матричным компонентом, это препятствует их контакту с внешней средой, в результате чего биоцидная активность утрачивается. Комплексные соединения не имеют такого недостатка. Они представляют собой гомогенные материалы, все компоненты которых имеют контакт с объектами внешней среды. Кроме того, плёнка полимерного комплексного соединения может быть сделана очень тонкой, что приводит к экономии материалов и снижению вредного воздействия биоцидов. Ещё одно преимущество использования полимерных комплексов заключается в образовании ими плёнки, предотвращающей прямой контакт защищаемой поверхности с инфицирующими микроорганизмами. На этом основано их применение в качестве так называемых «жидких перчаток», когда раствор полимерного комплекса наносится на кожу и, высыхая, образует на ней тонкий защитный слой, обладающий антисептическим действием.

По сравнению с использованием традиционных перчаток и антисептиков такой подход имеет существенные преимущества:

1. Экономическая эффективность. Стоимость дозы для нанесения на руки порядка 10 копеек против стоимости перчаток около 15 рублей;
2. Длительность действия. Стандартные антисептики действуют в момент обработки. Полимерный комплекс оказывает пролонгированное действие, так как он остаётся на обработанной поверхности;
3. По сравнению с обычными перчатками полностью сохраняется тактильная чувствительность;
4. «Жидкие перчатки» не нужно утилизировать, их можно смыть водой;
5. Средство не огнеопасно как спиртовые антисептики.

Опытная партия препарата «Жидкие перчатки БОРСЕПТ» в объёме 2,5 м³ была поставлена в торговую сеть в 2020 году.

В дополнение к известным ранее полимерным комплексам ПВС с йодом, соединениями бора и гидроксида меди в ИХТТМ был получен полимерный комплекс ПВС с оксидом цинка, выяснены стехиометрические составы и условия образования коллоидных растворов комплексов ПВС с соединениями бора, гидроксида меди и оксида цинка [1-4]. Было установлено наличие биоцидной активности покрытий из полимерных комплексов ПВС с борной кислотой, гидроксидом меди и оксидом цинка.

Как уже упоминалось, биоцидные покрытия на основе комплекса ПВС с борной кислотой можно использовать для защиты кожи. Комплексы ПВС с гидроксидом меди и оксидом цинка применить подобным образом не представляется возможным из-за технологических особенностей их получения. Однако видится перспективным их использование для создания защитных биоцидных покрытий на других объектах, которыми могут быть, например, медицинские маски и одежда. Прорабатывается возможность их использования в сельском хозяйстве для защиты растений от болезней и вредителей, а также урожая от порчи при хранении. Ещё одной областью применения может оказаться пищевая промышленность, где также актуальна задача сохранения продуктов питания ■

Литература:

1. М. Э. Розенберг. Полимеры на основе винилацетата. Химия, Л. (1983), 176 с.
2. Prosanov I. Yu., Abdulrahman S. T., Thomas S., Bulina N. V., Gerasimov K. B. Complex of polyvinyl alcohol with boric acid: structure and use. *Materials Today Communications*. (2018), V. 14, P. 77–81.
3. I. Yu. Prosanov, Benassi E., Bulina N. V., Matvienko, A. A., Gerasimov K. B., Sidelnikov A. A. Polymeric Copper Oxide: Preparation and Investigation of Its Structure and Optical Properties. *Journal of inorganic and organometallic polymers and materials*. 2018, 28(6), 2328–2335.
4. И. Ю. Просанов. Полимерный комплекс оксида цинка. Патент РФ на изобретение № 2758844.

МИКРОСФЕРИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ

ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ



Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/24



Верещагина
Татьяна Александровна,
доктор химических наук

Аншиц Александр Георгиевич

заведующий лабораторией каталитических превращений малых молекул, руководитель научного направления; доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ
тел. +7-391-205-1943, +7-950-437-0735, anshits@icct.ru

Верещагина Татьяна Александровна

ведущий научный сотрудник, доктор химических наук,
тел. 8 (391)205-1944, +7-913-833-3478,
vereschagina.ta@icct.krasn.ru, tatiana_ver@mail.ru

Экологические проблемы ядерного энергопромышленного комплекса связаны с образованием и накоплением в мире значительных объемов жидких радиоактивных отходов (РАО), основная доля которых сосредоточена в России и США. Только в России объемы жидких РАО составляют около 500 млн. м³ с суммарной активностью ~109 Ки. Наибольшую радиационную опасность для биосферы представляют высокоактивные отходы (ВАО), образующиеся в ре-

зультате переработки отработавшего ядерного топлива. В них сосредоточены долгоживущие изотопы актиноидов (Pu, Np, Am, Cm) и продукты деления (⁹⁹Tc, ¹⁰⁷Pd, ¹³⁵Cs), причем нередко на фоне высокой кислотности или щелочности, повышенного содержания солей, присутствия продуктов деления с высоким тепловыделением (¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr) и широкого спектра стабильных элементов.

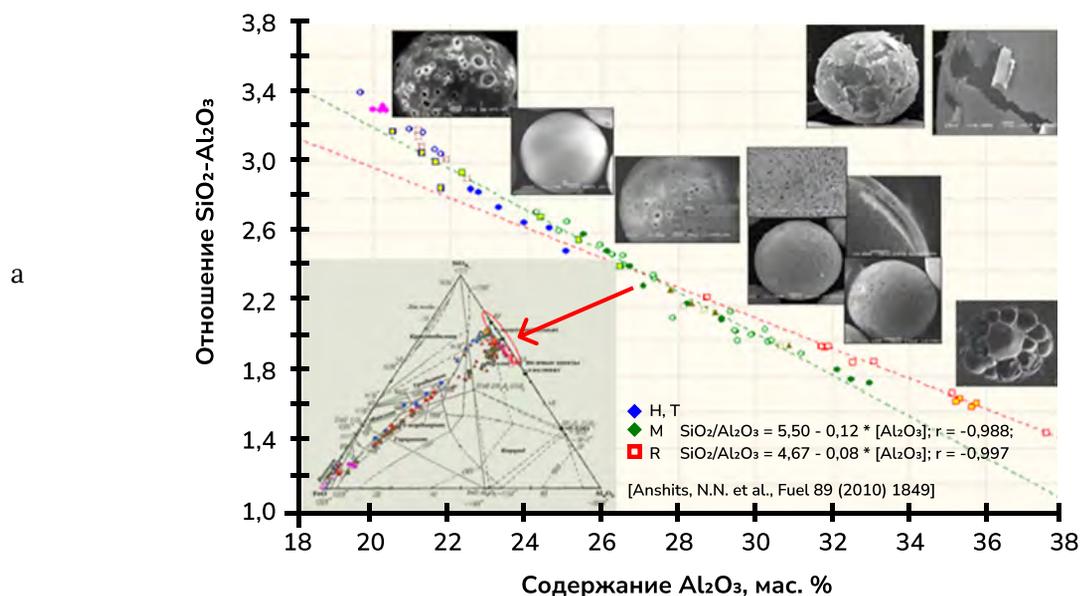
Достаточно остро проблема очистки радиационно загрязненных водных ресурсов, стабилизации и удаления ВАО ставится в случае возникновения тяжелых аварийных ситуаций на атомных электростанциях, подобных аварии на АЭС Фукусима-1, ликвидация последствий которых требует применения простых и надежных технологий.

Международная стратегия безопасного обращения с РАО состоит в их минимизации и направлена на сокращение количества отходов путем концентрирования и удержания радионуклидов внутри устойчивых твердых материалов. При этом наиболее опасные компоненты жидких отходов (долгоживущие актиноиды, тепловыделя-

ющие радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr предполагается включать в минералоподобные фазы в составе моно/полифазных кристаллических керамик или стеклокерамических материалов с их последующим многобарьерным захоронением в стабильных геологических формациях земной коры. Это обуславливает актуальность разработки технологий экономически приемлемого окончательного удаления РАО в минералоподобной форме с целью их надежной изоляции от биосферы.

Для решения задачи стабилизации в минералоподобной форме радионуклидов цезия и стронция перспективно использование полых алюмосиликатных микросфер летучих зол

от сжигания угля (ценосферы). Такие свойства ценосфер, как высокое содержание стеклофазы с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, близким к составу цеолитов ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1,5-2,6$), полевых шпатов и фельдшпатоидов ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1,2-3,5$), а также высокая термостабильность и кислотостойкость являются физико-химической основой получения сорбентов с требуемыми характеристиками для устранения жидких РАО различного типа, в том числе аварийных. Для фиксации актиноидов состав сорбента на основе ценосфер может быть модифицирован введением соответствующих сорбционно-активных добавок, ориентированных на формирование прогнозируемых минералоподобных фаз.



Вибролотковый просеиватель для ситового разделения



Аппарат для водного разделения ценосфер

1. а) Система $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Неперфорированные ценосферы: состав – строение; б) технология разделения концентратов ценосфер с получением узких фракций заданного состава.

При том, что ценосферы – это техногенное сырье переменного состава, ключевым моментом успешной реализации сорбционно-минералогической схемы иммобилизации жидких РАО с их использованием явилась разработка технологии стабилизации состава ценосфер с получением широкого ассортимента узких фракций ценосфер заданного состава и морфологии (Рис. 1). Разработанная методология их модифицирования позволяет получать микросферические сорбенты с прогнозируемыми свойствами для переработки жидких РАО различного состава и кислотности.

В сотрудничестве с ФГУП «Горно-химический комбинат» (ФГУП ГХК, г. Железнодорожск, Красноярский край), НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (НПО РИ, г. Санкт-Петербург) и Айдахской национальной лабораторией Департамента энергетики США разработаны и протестированы на реальных РАО следующие материалы на основе ценосфер блочного и порошкового типа:

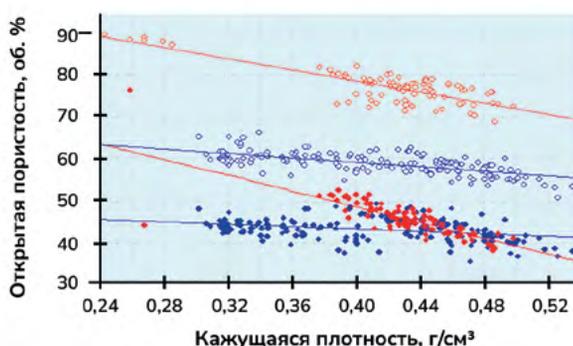
1. Пористые алюмосиликатные матрицы блочного типа (Рис. 2) – для локализации, концентрирования и отверждения в солевом виде

(с целью транспортирования) и в минералоподобной форме (с целью долговременного захоронения) кислых РАО разных типов, включая Cs-Sr фракцию высокоактивных отходов от переработки отработавшего ядерного топлива, трансураниевые и смешанные РАО пилотных и лабораторных стадий, технологические растворы от переработки составов высокой и средней активности (САО) из емкостей временного хранения, а также для ликвидации открытых бассейнов низкоактивных отходов (НАО). Стадии процесса локализации РАО в пористых матрицах включают насыщение раствором РАО при 25–80 °С, сушку при 25–150 °С и термическую обработку при 400–900 °С.

Технические характеристики:

- Кажущаяся плотность, г/см³: 0,3–0,6
- Общая пористость, %: 75–90
- Открытая пористость, %: 40–70
- Прочность на сжатие, МПа: 1–4
- Химический состав (мас.%, ГОСТ 5382–91)

Пористые алюмосиликатные матрицы блочного типа



- ◆ перфорированные $R_{\text{межглобулярная}} = 86 - 93 \cdot \rho$
- ◆ перфорированные $R_{\text{полная}} = 105 - 66 \cdot \rho$
- исходные $R_{\text{межглобулярная}} = 50 - 14 \cdot \rho$
- исходные $R_{\text{полная}} = 70 - 26 \cdot \rho$

Стендовые испытания на ядерной площадке Фернальд (Огайо, США):

- Сокращение объема до 30 раз
- Экономическая эффективность \$ 11 200 / л РАО

Пат. РФ: № 2165110; № 2190890; № 2196119
 Пат. США: № 6,444,162; № 6,472,579; № 6,667,261



Матрицы для захоронения на полигоне в штате Невада



Пилотная партия пористых матриц

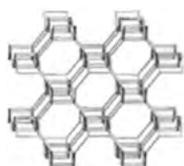
2. Пористые алюмосиликатные матрицы блочного типа.

- SiO₂ 65–68; Al₂O₃ 19–20; Fe₂O₃ 3,2–3,7; CaO 1,6–2,6; MgO 1,9–3,2; Na₂O 2,0–2,9; K₂O 1,8–2,2; SO₃ 0,2–0,4; TiO₂ 0,2–0,6
- Кислотостойкость (% , ГОСТ 473.1–81): HNO₃–97,8; HCl – 93,9; H₂SO₄–95,5; H₃PO₄–93,4.
- Материал нетоксичен, пожаро- и взрыво-безопасен.

2. Микросферический цеолитный сорбент NaP1 (Рис. 3) – для процессов сорбционной очистки нейтральных НАО с низким солевым фоном (NaNO₃ – до 10 г/л) от радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr с последующей их иммобилизацией в минералоподобных алюмосиликатных матрицах (поллцит и/или полевой шпат) путем термической обработки ¹³⁷Cs+(⁹⁰Sr²⁺)-формы цеолита при температуре не выше 1000 °С.

Технические характеристики:

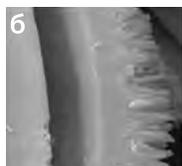
- Содержание фазы цеолита NaP1,%: ~80
- Сорбционная емкость, мг/г:
по Cs⁺ до 180
по Sr²⁺ до 60



Топология каркаса цеолита NaP (GIS) SiO₂/Al₂O₃ = 1,2-3,0



Поперечное сечение стенки и фрагменты поверхности исходных ценосфер с SiO₂/Al₂O₃ = 3,2 (а) и микросфер, содержащих фазу NaP1 (б,в)



Продукт кристаллизации (Cs,Na)P1 (900°С, 24 ч): 58 мас. % PoI, 19 мас. % Ne
Скорость выщелачивания Cs⁺ – 4,1·10⁻⁷ г·см/сут (25°С, 7 сут.)



Укрупненная партия цеолитного сорбента NaP1: емкость по Cs⁺ – до 200 мг/г; по Sr²⁺ – до 60 мг/г

Пат. РФ № 2 214 858

Проведены успешные пилотные испытания опытной схемы очистки жидких НАО ФГУП «ГХК». Достигнуты следующие показатели:

- Снижение объема взвесей – в 10 раз
- Сокращение количества регенераций ионитов – в 2 раза
- Увеличение производительности в расчете на 1 фильтроцикл – в 1,5 раза
- Снижение объема регенератов – в 3 раза



Укрупненная установка очистки жидких НАО на ФГУП «Горно-химический комбинат»

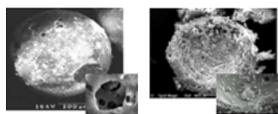
- Удельная поверхность, м²/г: ~40
- Фракция, мм: ~1+0,5
- SiO₂/Al₂O₃ (мас.): 1, 8~2,4.

3. Микросферический композитный сорбент АМФ/ценосферы (АМФ-Ц) на основе ценосфер и аммонийной соли молибдофосфорной гетерополикислоты (Рис. 4) – для процесса селективного извлечения радионуклида ¹³⁷Cs из кислых ВАО с высоким солевым фоном (HNO₃ – до 3 М, NaNO₃ – до 400 г/л, KNO₃ – до 20 г/л) и его иммобилизации в минералоподобной форме путем термической обработки ¹³⁷Cs-формы сорбента при температуре не выше 800 °С.

Технические характеристики:

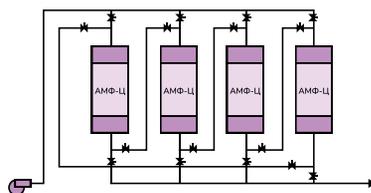
- Содержание АМФ, мас. %: 20~25
- Сорбционная емкость по Cs⁺, мг/г: до 23
- Удельная поверхность, м²/г: ~ 40
- Сорбент кислотоустойчив, стабилен к воздействию радиации и температуры, селективен в отношении Cs⁺ в присутствии 3М HNO₃, 400 г/л NaNO₃, 20 г/л KNO₃.

3. Микросферический композитный сорбент NaP1



Композитный сорбент 25 мас.% АМФ/ценосферы: емкость по Cs^+ – 18-23 мг/г

Пат. США № 7,115,542



На площадке Айдахо Фолс (США) проведены стендовые испытания процесса сорбционной очистки кислых ВАО с высоким солевым фоном от ^{137}Cs , разработана технологическая схема укрупненной установки производительностью 660 л/час. Степень очистки – 99,9%.

[Tranter T.J., Vereshchagina T.A., et al., Sol. Extr. & Ion Exch. 27 (2009) 199; 219]



■ Сокращение объема ВАО – до 1500 раз

■ Продукт термической обработки сорбента при $750^{\circ}C$ характеризуется скоростью выщелачивания $^{137}Cs - 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$ (РСТ, $90^{\circ}C$, 7 дней)

4. Микросферический композитный сорбент АМФ/ценосферы.

4. Микросферические пористые материалы на основе перфорированных ценосфер (Рис. 5) – для отверждения в стекло- и минералоподобной форме жидких ^{137}Cs (^{90}Sr)-содержащих средне- и высокоактивных отходов, в том числе с высоким солевым фоном (до $100 \text{ г NaNO}_3/\text{л}$), в частности, растворов регенерации ионообменных смол. Процесс отверждения жидких РАО осуществляется путем смешивания перфорированных ценосфер с раствором РАО в заданном соотношении, сушки при $25-100^{\circ}C$ с получением ценосферно-солевой композиции и её термической обработки при температуре не выше $1100^{\circ}C$.

Технические характеристики:

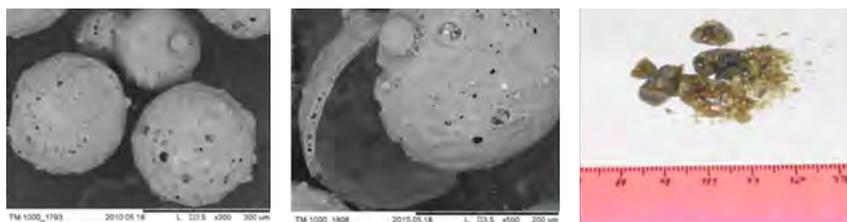
- Диаметр сквозных пор, мкм: 1–30
- Химический состав (мас.%, ГОСТ 5382–91): SiO_2 66; Al_2O_3 20; Fe_2O_3 3,4; CaO 2,7; MgO 2,2; Na_2O 1,4; K_2O 2,9; SO_3 0,4; TiO_2 0,2
- Материал нетоксичен, пожаро- и взрывобезопасен, за счет наличия сквозных пор обеспечивается равномерное распределение минерального остатка РАО как в объеме ценосферно-солевой композиции, так и конечного отвержденного компаунда.

Разработан технологический регламент получения пористых матриц и наработана пилотная партия (ИХХТ СО РАН, ФГУП ГХК). Со-

здана укрупненная установка гидротермального синтеза цеолитных сорбентов (ИХХТ СО РАН, ФГУП ГХК). Получены опытные лабораторные и укрупненные партии сорбентов разных модификаций (ИХХТ СО РАН). Создана укрупненная установка и проведены пилотные испытания процесса безкоагуляционной очистки жидких НАО, выданы исходные данные для безкоагуляционной технологии переработки жидких НАО (ИХХТ СО РАН, ФГУП ГХК). Создана технология стабилизации в пористых матрицах исследовательских ВАО (НПО РИ). Разработана технологическая схема производительностью 660 л/час для процесса очистки кислых Na-содержащих ВАО от ^{137}Cs с использованием сорбента АМФ/ценосферы (Айдахская национальная лаборатория, Айдахо, США).

Требуется доработка технологий (производство сорбентов, технология очистки жидких РАО или технология отверждения жидких РАО) с учетом составов жидких РАО и требований заказчика.

Преимущество разработки заключается в том, что применение сорбентов на основе ценосфер энергетических зол для отверждения жидких РАО позволяет сконцентрировать оксиды РАО в объеме матрицы до 30–40 мас.%, сократить объемы жидких отходов от 5–20 раз (пористые матрицы) до 1500 раз (сорбенты), а также перевести жидкие РАО в устойчивые минералоподобные матрицы (поллуцит, Sr-полевоый шпат, нефелин и их композиции) (Рис.6), пригодные



Перфорированные ценосферы ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,4$) и стеклокристаллический компаунд (~ 12% Na_2O , 1000°C), полученный в результате отверждения высокосолевых CAO от регенерации ионитов на ФГУП «Горно-химический комбинат»

Отвержденные компаунды характеризуются низкой скоростью выщелачивания $^{137}\text{Cs}^+$ (10^{-7} - 10^{-9} г/см² · сут), что на 1–3 порядка ниже требований ГОСТ Р 50962-96.

Пат. РФ № 2439726

5. Микросферические пористые материалы на основе перфорированных ценосфер.

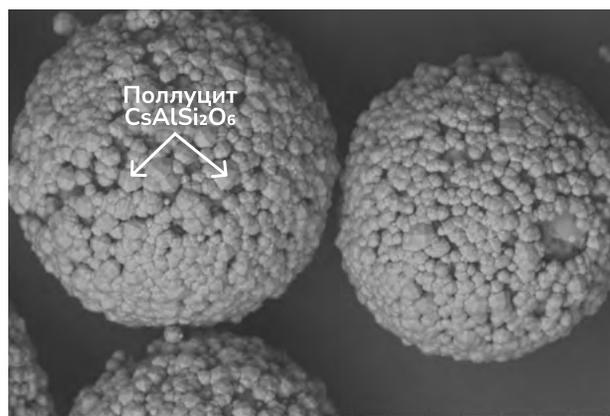
для долговременного захоронения в геологических формациях, путем реализации энергосберегающих процессов, не требующих применения температур выше 1100°C . Вовлечение доступного и возобновляемого сырья в производство сорбентов позволит снизить издержки при их получении и сократить объем золошлаковых отходов на тепловых электростанциях.

Внедрение разработок способствует существенному улучшению экологической обстановки вблизи атомных предприятий за счет сокращения объема вторичных отходов от технологий очистки РАО и исключения использования открытых бассейнов-хранилищ РАО. Использование ценосфер энергетических зол в качестве исходного сырья для получения микросферических цеолитов обеспечит сокращение производственного цикла за счет исключения стадии

формования со связующим материалом, а также позволит снизить вредность производства за счет сокращения перечня применяемых химических реактивов.

Выданы патенты в Российской Федерации и Соединенных Штатах Америки; охраняется ноу-хау.

По сравнению с пористыми стеклами и огнеупорными глинами типа легкого шамота разработанные матрицы блочного типа обладают способностью варьирования величины открытой и закрытой пористости. По сравнению с микropористыми адсорбентами матрицы обладают легкостью удаления влаги при низких температурах. Использование матриц с большой открытой пористостью позволяет достигать высокой степени их насыщения растворами радиоактивных отходов в процессах многоциклового обработки. От пористых материалов на основе синтетических полых или пористых микросфер из Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 они отличаются доступностью и меньшей стоимостью. В отличие от известных пористых неорганических материалов пористые алюмосиликатные матрицы в силу своей плавучести самопроизвольно распределяются по водной поверхности бассейна, образуя поверхностный полифункциональный слой, что позволяет осуществить удаление жидкой фазы и отверждение содержимого бассейна без пылеобразования и загрязнения биосферы.



TM3000_1512

H D7.5 x500 200 um

6. Минералоподобная форма иммобилизации радионуклида

Предлагаемая разработка может представлять интерес для радиохимических предприятий, атомных электростанций, частных компаний, занимающихся переработкой жидких радиоактивных отходов, а также предприятий цветной металлургии, генерирующих жидкие особо токсичные отходы. Технология мо-

жет быть востребована радиохимическими предприятиями, эксплуатирующими открытые бассейны-хранилища РАО для сброса и выдержки вторичных отходов коагуляционных технологий (гидроксидные пульпы, регенерационные растворы) в условиях ужесточения экологических требований к атомной отрасли.

На результаты проекта может быть спрос со стороны химической отрасли, производящей цеолиты и моющие средства. Пористые матрицы могут найти также применение для получения теплоизоляционных и композиционных материалов различного назначения, в качестве носителей катализаторов, адсорбентов и ионообменников, высокотемпературных аэрозольных фильтров многократного использования, регенерируемых фильтров для поглощения нефти, нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ с поверхности воды, фильтров в электрохимических методах очистки, а также термостабильных и кислотостойких легких насадок для массообменных аппаратов.

В качестве возможных форм индустриального партнерства можно рассматривать контрактные НИОКР на разработку технологии переработки жидких РАО для конкретных условий деятельности определенного заказчика, технологического регламента получения узких фракций цеолитов, цеолитных и композитных сорбентов, а также продажу лицензий на использование запатентованных элементов разработки, передачу ноу-хау и поставку опытных партий сорбентов.

В настоящий момент разработчики не состоят в каких-либо партнерских отношениях, которые могли бы затруднить развитие сотрудничества или ограничить возможности по распоряжению интеллектуальной собственностью.

Данная разработка вносит вклад в создание ресурсосберегающей экономики замкнутого цикла, поскольку позволяет реализовать взаимовыгодный промышленный симбиоз, в котором отходы тепловой энергетики становятся ресурсами для решения экологических проблем ядерной энергетики.

В условиях не снижающихся мощностей угольной энергетики в мире и России, в частности, являющейся источником постоянной генерации микросфер в составе летучих зол, можно утверждать, что предлагаемая разработка, использующая нетоксичное возобновляемое сырье, в полной мере удовлетворяет принципам «зеленой химии» ■

Патенты

1. Anshits A. G., Revenko Yu. A., Sharonova O. M., Vereshchagina T. A., Zykova I. D., Lubzev R. I., Aloy A. S., Tretyakov A. A., Knecht D. A., Tranter T. J., Macheret J. Open-cell glass crystalline porous material. Пат. США № 6444162. Оpubл. 03.09.2002.
2. Anshits A. G., Revenko Yu. A., Sharonova O. M., Vereshchagina T. A., Zykova I. D., Lubzev R. I., Aloy A. S., Tretyakov A. A., Knecht D. A., Tranter T. J., Macheret J. Open-cell glass crystalline porous material. Пат. США № 6667261. Оpubл. 23.12.2003.
3. Anshits A. G., Vereshchagina T. A., Voskresenskaya E. N., Kostin E. M., Pavlov V. F., Revenko Yu. A., Tretyakov A. A., Sharonova O. M., Aloy A. S., Sapozhnikova N. V., Knecht D. A., Tranter T. J., Macheret J. Method for solidification of radioactive and other hazardous waste. Пат. США № 6472579. Оpubл. 29.10.2002.
4. Tranter T. J., Knecht D. A., Todd T. A., Burchfield L. A., Anshits A. G., Vereshchagina T. A., Tretyakov A. A., Aloy A. S., Sapozhnikova N. V. Removal of radioactive and other hazardous material from fluid waste. Пат. США № 7115542. Оpubл. 03.10.2006.
5. Аншиц А. Г., Верещагина Т. А., Павлов В. Ф., Шаронова О. М. Керамическая губка для концентрирования и отверждения жидких особоопасных отходов и способ ее получения. Пат. РФ № 2165110. Оpubл. 10.04.2001. Бюл. № 10.
6. Аншиц А. Г., Ревенко Ю. А., Шаронова О. М., Верещагина Т. А., Зыкова И. Д., Любцев Р. И., Алой А. С., Третьяков А. А., Кнехт Д. А., Трентер Т. Д., Мачерет Е. Пористый стеклокристаллический материал открытой пористой структуры (варианты) и способ его изготовления. Пат. РФ № 2196119. Оpubл. 10.01.2003. Бюл. № 1.
7. Аншиц А. Г., Верещагина Т. А., Воскресенская Е. Н., Костин Э. М., Павлов В. Ф., Ревенко Ю. А., Третьяков А. А., Шаронова О. М., Алой А. С., Сапожникова Н. В., Кнехт Д. А., Трентер Т. Д., Мачерет Е. Метод отверждения радиоактивных и других опасных отходов. Пат. РФ № 2190890. Оpubл. 10.10.2002. Бюл. № 28.
8. Аншиц А. Г., Верещагин С. Н., Верещагина Т. А., Подоинцын С. В. Микросферический сорбент для очистки жидких отходов от радионуклидов, ионов цветных и тяжелых металлов и способ его получения. Пат. РФ № 2214858. Оpubл. 27.10.2003. Бюл. № 30.
9. Аншиц А. Г., Верещагина Т. А., Фоменко Е. В. Способ получения микросферического сорбента для очистки жидких отходов от радионуклидов, ионов цветных и тяжелых металлов. Пат. РФ № 2262383. Оpubл. 20.10.2005. Бюл. № 29.
10. Аншиц А. Г., Верещагина Т. А., Васильева Н. Г., Гаврилов П. М., Ревенко Ю. А., Бондин В. В., Кривицкий Ю. Г., Крючек Д. М., Смирнов С. И. Способ иммобилизации радиоактивных отходов в минералоподобной матрице. Пат. РФ № 2439726. Оpubл. 10.01.2012. Бюл. № 1.

ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ



Центр новых химических технологий
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский
центр «Институт катализа
им. Г. К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии
наук» (Омский филиал)
644040, г. Омск,
ул. Нефтезаводская, 54

Леонтьева Наталья Николаевна
заместитель директора по научной работе,
кандидат химических наук,
тел. 8 (381)267-33-32, direct@ihcp.ru

**Разработанная технология
позволяет создавать
высокоочищенные, прочные,
термически и химически
стойкие углеродные материалы
с регулируемым размером пор
для каталитических процессов,
сорбционных технологий,
медицины, накопителей энергии.**

Промышленно выпускаемый технический углерод является не только необходимым материалом для производства шин и резинотехнических изделий, но также служит основой для создания функциональных материалов с совершенно новыми свойствами, расширяющими области его применения.

В Центре новых химических технологий ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН» был разработан и реализован способ пиролитического уплотнения гранул технического углерода в горизонтальном вращающемся реакторе с подвижным слоем. Этот прием оказался прорывным в данном процессе и явился началом нового направления в технологии получения углерод-углеродных композиционных материалов. Работы начинались под руководством доктора технических наук, лауреата Ленинской премии, заслуженного химика РСФСР Виталия Федоровича Суровикина при дальнейшем участии таких ученых, как член-корреспондент РАН В. А. Лихолобов, кандидат химических наук М. С. Цеханович, кандидат химических наук Ю. В. Суровикин. Выпуск углеродных нанокмозитов по разработанной технологии осуществляется на опытном производстве ЦНХТ ИК СО РАН.

Углеродные нанокмозиты представляют собой гранулы технического углерода, объемно заполненные низкотемпературным пиролитическим углеродом. Синтез гранулированных нанокмозитов — многостадийный технологический процесс, в котором на каждой из стадий закладываются свойства конечного продукта. В то же время на любой из стадий можно получить самостоятельный материал с заданными свойствами.

В сочетании пиролитического уплотнения с парогазовой обработкой разработан целый класс пористых гранулированных углерод-углеродных материалов различного назначения: носитель катализаторов Сибунит, технический сорбент Техносорб, сорбенты медицинского и ветеринарного назначения, материалы для суперконденсаторов.

Пористый углеродный композиционный материал Сибунит благодаря своим текстурным характеристикам, а также химическим свойствам поверхности может оказаться перспективным

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Показатели	Углеродный носитель катализаторов Сибунит	Сорбенты медицинского и ветеринарного назначения	Сорбент технического назначения Техносорб
Размер гранул, мм	1,6-3,2	0,5-1,0	0,5-2,0
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	330-480	240-360	400-600
Насыпная плотность, кг/м ³	500-650	650-750	400-600
Суммарный удельный объем пор (по сорбции H ₂ O), см ³ /г	0,45-0,75	0,3-0,45	0,6-1,2
Преимущественный размер пор, нм	2-10	2-5	2-10
Содержание золы, %	0,1-1,0	0,05-0,15	0,1-0,5

для применения как катализатор в процессах получения различных востребованных полуфабрикатов для фармацевтики и тонкого органического синтеза, пестицидов, гербицидов и фунгицидов (поликарбонатов, изоцианатов, органических карбонатов, пирокарбонатов, карбаматов, диарилкетонов, хлорформатов, хлорангидридов карбоновых кислот (ацидхлоридов) и карбодиимидов).

Каталитическая система «Pd на Сибуните» может успешно применяться в процессах малотоннажной химии, и прежде всего, в процессах селективного гидрирования нитроароматических соединений, а также в процессах гидрирования растительных масел и дистиллированных жирных кислот. Она была апробирована в суспензионных жидкофазных процессах гидрирования м-нитробензотрифторида и о-нитрофенола в производстве инсектицида фозалана и гербицида которана, в процессах диспропорционирования канифоли и декарбонилирования фурфурола.

На основе Техносорба была разработана окислительно-сорбционная технология подготовки питьевой воды. Установка по этой технологии проходила испытания в системе городского коммунального хозяйства г. Ханты-Мансийска. Техносорб может найти применение в системе водоподготовки при производстве минеральных вод, безалкогольных

и алкогольных напитков, а также для загрузки бытовых фильтров и фильтров малой производительности. Были проведены опытно-промышленные испытания Техносорба в процессах очистки кобальтового электролита от экстрагентов и разбавителей на Норильском горно-металлургическом комбинате, в процессах очистки сточных вод производства вольфрама на Нальчикском гидрометаллургическом заводе, в процессах очистки кобальтового реэкстракта при производстве солей кобальта в ООО НПФ «Балтийская мануфактура». Техносорб в качестве сорбента для улавливания паров углеводородов при работах с коксохимическим сырьем внедрен в технологический процесс на ООО «Омсктехуглерод».

Углерод-углеродные наноконпозиционные материалы, прошедшие специальную гидромеханическую обработку, перспективны для получения материалов медицинского и ветеринарного назначения в качестве гемо- и энтеросорбентов для детоксикации организма. Разработанные в ЦНХТ ИК СО РАН способы модифицирования поверхности таких композитов биологически активными веществами расширяют спектр их свойств, придавая, например, иммунокорректирующие, противовирусные, антибактериальные или антимикотические качества. Использование модифицированных углеродных сорбентов, таким образом, может решить одну из актуальных проблем здравоохране-

ния – преодоление антибиотикорезистентности патогенных организмов путем непосредственного воздействия на очаг инфекции.

Перспективным оказалось использование углерод-углеродных наноконкомпозитов в электродах суперконденсаторов. По основным показателям (величине емкости двойного электрического слоя и ее стабильности при циклировании, КПД ячейки суперконденсатора) разработанный материал в тех же эксплуатационных условиях не уступает и даже превосходит используемый в электродах коммерческий активный уголь Norit DLC Supra 30.

Преимущества и уникальность

Опытно-промышленная технология получения углерод-углеродных наноконкомпозитов не имеет мировых аналогов. Пористые углеродные наноконкомпозиты существенно превосходят традиционные активные угли по ряду эксплуатационных характеристик: механической, термической и химической стойкости, содержанию неуглеродных примесей и, что особенно ценно для практики, обладают преимущественно мезопористой структурой. Кроме того, углерод-углеродные композиты обладают высокой степенью чистоты и удобной для промышленного применения сферической формой гранул.

Техносорб способен выдерживать многократную парогазовую регенерацию, проводимую непосредственно в сорбционных фильтрах, что существенно увеличивает срок его службы и сокращает эксплуатационные затраты в сравнении с активными углями.

К основным преимуществам разработанных углеродных сорбентов для медицины и ветеринарии, позволяющим использовать их в качестве перспективных материалов для создания эффективных медицинских изделий и лекарственных препаратов, относятся: высокая химическая чистота (содержание углерода не менее 99,5%); гладкая поверхность гранул сферической формы (размер 0,5-1,0 мм), которая не травмирует форменные элементы крови и слизистую оболочку желудочно-кишечного тракта. Материалы характеризуются практическим отсутствием пыли на поверхности и в порах, что связано с высокой прочностью гранул и предусмотрено технологией получения данных сорбентов; мезопористой структурой, обеспечивающей высокую адсорбционную активность по отношению к веществам различной природы с низкой и средней

молекулярной массой. В отличие от углеродных сорбентов, получаемых из ископаемого сырья и материалов органического происхождения, представленные углеродные композиты не содержат минеральных примесей в виде солей калия, кальция, магния, железа и др., которые в процессе приготовления переходят в оксиды и могут затем поступать в кровь или желудочно-кишечный тракт.

Получение и применение углеродных наноконкомпозитов на основе технического углерода и пироуглерода защищены патентами РФ. Например, патент № 2738233 «Катализатор жидкофазного селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов и способ его получения», патент № 2545743 «Формованный сорбент ВНИИТУ-1ПВП, способ его изготовления и способ лечения эндометрита» и другие.

В настоящее время ученые ЦНХТ ИК СО РАН продолжают исследовать углеродные наноконкомпозиты по следующим направлениям:

1. Модификация поверхности углеродных сорбентов биологически активными веществами.
2. Получение микро-мезопористых наноконкомпозитов с удельной поверхностью не менее 1000 м²/г для применения в качестве материала электрода в суперконденсаторах.
3. Изучение гидрирующей и дегидрирующей способности катализаторов с носителем Сибунит на примере реакций гидрирования ацетилена в этилен.
4. Синтез и исследование катализаторов на основе Сибунита для процесса получения водорода из аммиака ■



Пористый углерод-углеродный композиционный материал (Сибунит)

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

ДЛЯ МЕДИЦИНЫ, ГЕОЛОГОРАЗВЕДКИ, СИСТЕМ БЕЗОПАСНОСТИ И ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ФИЗИКЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУРЫ



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского
отделения Российской академии
наук (ИНХ СО РАН)
630090, г. Новосибирск,
пр. академика Лаврентьева, 3

Шлегель Владимир Николаевич

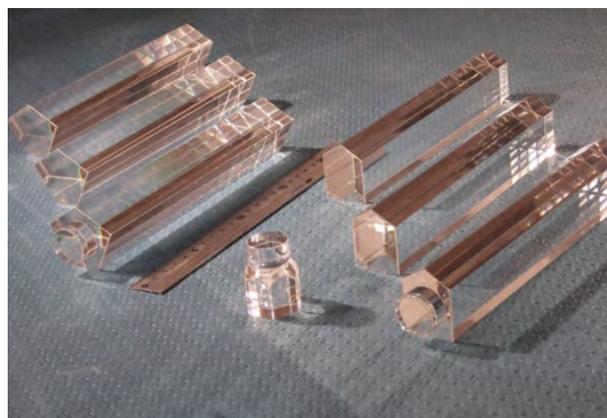
заведующий лабораторией роста кристаллов, кандидат
химических наук,
тел. 8(383) 330-34-88, shlegel@niic.nsc.ru

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН разрабатывается оригинальная методика выращивания кристаллов в условиях низких градиентов температуры, не имеющая аналогов в мировой практике.

На ее основе создано мелкосерийное производство сцинтилляционных кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), CdWO_4 , ZnWO_4 , Li_2MoO_4 (LMO), большеразмерных лазерных кристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$ и др.

Кристаллы германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) – сцинтилляционный материал, широко применяемый в ядерной физике, физике высоких энергий, геофизике (каротаж скважин), низкофоновой спектрометрии, в ядерной медицине и в других областях. Цикл производства сцинтилляционных элементов на основе кристаллов BGO включает синтез исходного

сырья, выращивание кристаллов, изготовление элементов и детекторов и их тестирование, рециклирование отходов. В последнее время активно развивается методика выращивания кристаллов LMO и увеличиваются объемы получения кристаллов с использованием изотопно обогащенного сырья на базе тех же подходов. Основные процессы, лежащие в основе производства, базируются на собственных разработках института: это низкоградиентная технология роста кристаллов, автоматизированная ростовая аппаратура, а также синтез прекурсоров для роста кристаллов – особо чистого оксида висмута, низкофонового оксида молибдена и карбоната лития предельно высокой чистоты. Система контроля всех стадий производственного процесса и тестирование конечной продукции обеспечивает гарантированное качество производимых детекторных элементов.



1



2

Низкоградиентный метод Чохральского (LTG Cz) разработан в ИНХ СО РАН для выращивания лазерных кристаллов смешанных оксидов вольфрама и молибдена, впервые синтезированных в институте. Применение этого метода для роста из расплава оксидных кристаллов, которые ранее выращивались традиционной техникой Чохральского, позволило кардинально улучшить их качество и увеличить размеры.

Произведенные в ИНХ СО РАН кристаллы имеют уникальную комбинацию свойств и высокие (а в ряде случаев рекордные) показатели качества по сравнению с кристаллами ведущих зарубежных фирм, благодаря чему стали конкурентоспособны на мировом рынке. Их потребителями являются Европейское космическое агентство и Японское агентство аэрокосмических исследований, Окриджская и Лос-Аламосская национальные лаборатории США, канадский ядерный центр TRIUMPF, ядерный центр КЕК в Японии и другие научные центры и фирмы.

В ряде случаев ИНХ СО РАН является единственным производителем, обеспечивающим требуемое качество кристаллов. Так, радиационно стойкие кристаллы BGO были изготовлены для вето-экрана спектрометра IBIS — одного из двух основных инструментов орбитальной астрофизической лаборатории INTEGRAL. В 2007 году ИНХ изготовил более 400 высококачественных радиационно стойких кристаллов BGO сложной формы с общим весом более 300 кг для международного стратостатного астрофизического проекта POGO Lite (The Lightweight Polarized Gamma-Ray Observer), целью которого является изучение поляризованного гамма-излучения Вселенной.



3



4

Одно из самых ярких и востребованных практических использований — позитронно-эмиссионная томография. Матричные сборки кристаллов BGO поставлялись для позитронно-эмиссионных медицинских томографов корпорации General Electric Healthcare.

Монокристаллы BGO преобразовывают ионизирующее излучение в свет, что позволяет регистрировать гамма-, рентгеновские и прочие лучи, сложно выявляемые другим способом, а также расшифровывать события, о которых эти лучи сообщают. Например, с помощью кристаллов можно искать полезные ископаемые, поскольку нефть прозрачна для гамма-излучения. Кристаллы BGO и сцинтиллоки на их основе поставляются российской организацией, занимающимся геологоразведкой, системами обнаружения взрывчатых веществ и промышленной томографией.

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛОВ BGO, ВЫРАЩИВАЕМЫХ В ИНХ

Размеры	диаметр до 130 мм, длина до 450 мм
Энергетическое разрешение	~9,0—9,8% по γ -излучению с энергией 662 кэВ (^{137}Cs) для цилиндров диаметром 50 мм и высотой 150 мм
Оптическое пропускание	Длина поглощения около 7—15 м для $\lambda=480$ нм
Радиационная стойкость	Деградация светового выхода под действием гамма-радиации дозой 106 рад не более 15—30%

ИНХ СО РАН — участник международных проектов по регистрации редких событий. Обогащенные изотопами кристаллы состава $^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$ были выращены для экспериментов по изучению 2β -распада ядер ^{106}Cd и ^{116}Cd . Полученные в Институте кристаллы состава ZnMoO_4 и Li_2MoO_4 , обогащенные ^{100}Mo , являются отличными кандидатами для следующего поколения детекторов для экспериментов по изучению безнейтринного 2β -распада.

Опыты по поиску массивных частиц со слабым взаимодействием (кандидатов в темную материю) проводятся в подземной лаборатории в Гран-Сассо (Италия) и требуют совершенной радиационной защиты. Подходящие для этих экспериментов кристаллы, позволяющие создавать контур такой защиты и регистрировать важные сигнальные события, синтезируются только в ИНХ СО РАН.

Заказы на производимые в Институте кристаллы ориентированы на высокое качество кристаллов, и здесь ИНХ СО РАН вне конкуренции ■



5

1. Оптические элементы из кристаллов BGO для международного стратостатного астрофизического проекта POGO Lite по изучению поляризованного γ -излучения Вселенной
2. Радиационно стойкие кристаллы BGO для вето-экрана спектрометра IBIS Европейского аэрокосмического агентства
3. Кристаллы BGO для рентгеновского астрономического спутника нового поколения, работающего в диапазоне энергий от 0,3 кэВ до 600 кэВ, Японского агентства аэрокосмических исследований
4. Кристаллы Li_2MoO_4 , обогащенные ^{100}Mo , для криогенных сцинтилляционных болометров, применяемые в международных проектах AMoRE и CUPID-Mo для поиска т.н. редких событий
5. Кристалл BGO 55 кг

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЖЕЛЕЗО-ДИСПРОЗИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТО-СТРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ



Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН)- обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
630036, г. Красноярск, Академгородок, 50/24

Сайкова Светлана Васильевна

ведущий научный сотрудник, доктор химических наук
тел. +7-902-991-2031, ssai@mail.ru

Пантелеева Марина Васильевна

научный сотрудник, кандидат химических наук
тел. + 7-902- 982-0380, vp414@mail.ru

Фадеева Наталья Павловна

младший научный сотрудник
тел. +7-923-316-1668, yevsevskaya@mail.ru

В Институте химии и химической технологии КНЦ СО РАН разработали и применили новый метод синтеза железо-диспрозиевого граната $Dy_3Fe_5O_{12}$. Магнитные материалы подобного класса используются в микроволновой и магнитно-фотонной технике. Железо-диспрозиевый гранат мало изучен и может обладать уникальными свойствами. В частности, он проявляет очень значительный магнито-стрикционный эффект — изменение геометрических размеров образца при помещении его в магнитное поле. Магнито-стрикционные ма-

териалы применяются для изготовления различных приборов и устройств, например магнито-стрикционных излучателей, датчиков для исследования деформаций и напряжений в деталях машин, генераторов ультра- и гиперзвука. Для гиперзвука с частотой порядка 1 Гц магнито-стрикция остается практически единственным методом получения.

Несмотря на то, что процесс анионообменного осаждения известен с 60–70-х годов XX века, его применение ограничивалось только некоторыми простыми системами (гидроксиды алюминия, хрома (III), железа (III), индия (III) и некоторых других соединений), а теоретическое описание отсутствовало. Группа исследователей ИХХТ на протяжении двух десятков лет занимается исследованием метода анионообменного осаждения применительно к различным



Сайкова Светлана Васильевна, ведущий научный сотрудник, доктор химических наук

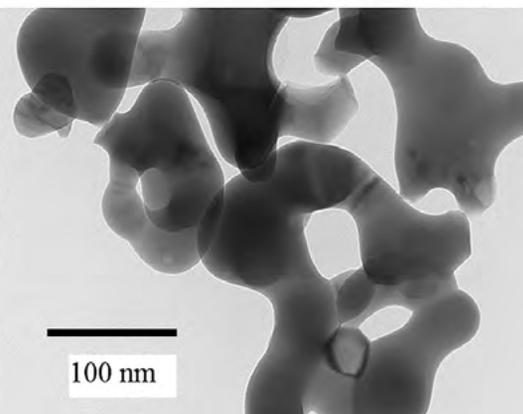
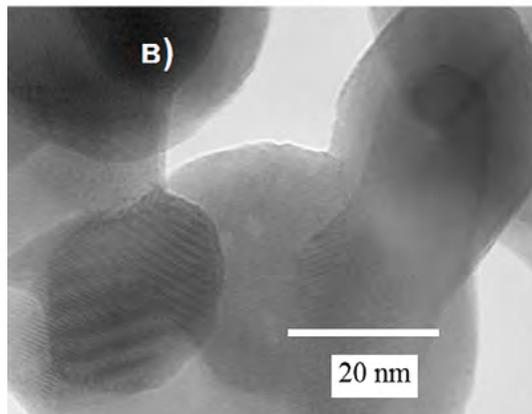
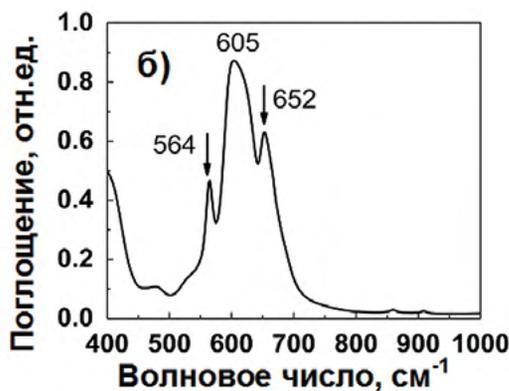
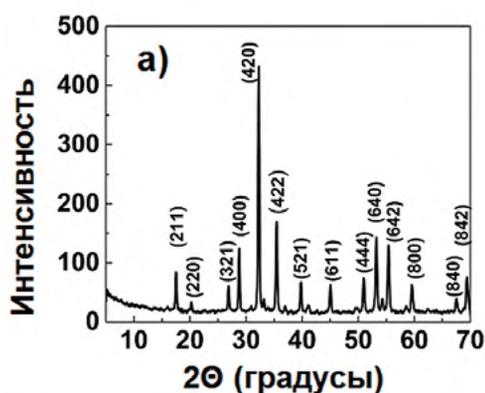
системам, проведено подробное исследование термодинамики и кинетики процесса, оработаны экспериментальные подходы к синтезу материалов, опубликована монография [1], подытоживающая найденные закономерности и технологические подходы.

Так, впервые с использованием анионита были получены сложные оксидные системы – алюмогранаты и феррит-гранаты цветных и редкоземельных металлов [2].

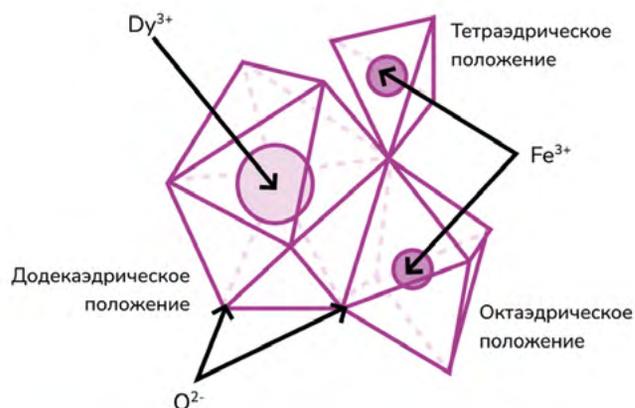
Анионообменное осаждение прекурсоров сложных оксидных систем проводят, используя смесь водных растворов солей и органическую смолу – анионит – в качестве осадителя. Реакция проводится при комнатной температуре и атмосферном давлении. При традиционном осаждении металлов зачастую образуются аморфные рыхлые осадки (неструктурированные мелкодисперсные частицы), которые трудно освободить от соосажденного электролита. Использование анионитов позволяет полностью избежать загрязнения осадка посторонними катионами, а благодаря переходу аниона исходной соли в фазу ионита также оказалось возможным вы-

делять осадки практически чистых гидроксидов. Кроме того, ионообменный синтез протекает с хорошим выходом, поскольку ионы, первоначально содержащиеся в растворе, связываются в слабодиссоциирующее (слаборастворимое) соединение или переходят в фазу сорбента. В результате химическое равновесие смещается в сторону удаления ионов. Еще одно преимущество метода заключается в том, что он позволяет получать продукт в контролируемых условиях, без использования высоких температур и агрессивных веществ. Все продукты реакции образуются одновременно, что облегчает их дальнейшее взаимодействие.

Возможность оптимизировать соотношения реагентов, выбирать ионообменную смолу, при необходимости вводить в систему вещества, которые регулируют скорость осаждения, позволяет проводить синтез при строго заданном значении pH. Это важно, если задача заключается в том, чтобы получить продукт с определенными свойствами, например, метастабильные или активные фазы, что невозможно при обычном осаждении щелочью вследствие эффекта локального пересыщения.



Дифрактограмма (а), ИК-спектр (б) и микрофотографии (в-г) наночастиц $Dy_3Fe_5O_{12}$



Цель работы — разработка нового подхода к синтезу граната $Dy_3Fe_5O_{12}$, заключающийся в совместном осаждении диспрозия и железа (III) из водных растворов солей с помощью анионита АВ-17-8

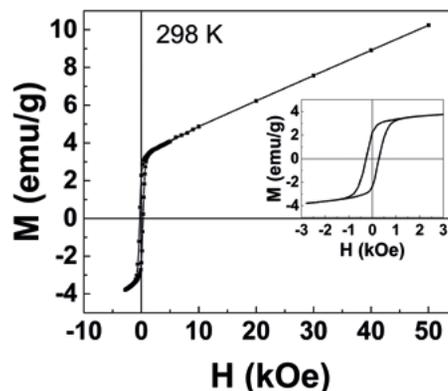


Анионит АВ-17-8 — это ионообменная смола с гелевой структурой, сополимер стирола и ДВБ, имеющая ионогенные группы — четвертичные триметил-аммониевые группы

Разработка нового подхода к синтезу граната $Dy_3Fe_5O_{12}$.

Этот метод является более удобным, дешевым и контролируемым, чем распространенный сейчас твердофазный метод синтеза гранатов, с помощью которого в настоящее время получено большинство известных соединений со структурой граната. Осадок, полученный в ходе ионообменного осаждения, подвергают термообработке, но это требует гораздо более низких температур (700–900 °С), чем при керамическом методе и меньшей продолжительности спекания за счет того, что осаждение всех продуктов происходит одновременно, взаимодействие компонентов начинается уже на стадии реакции, а дальнейшая термическая обработка просто увеличивает скорость этого взаимодействия.

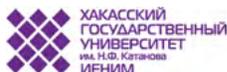
Материалы, получаемые таким образом, вследствие высокой активности прекурсоров, находящихся в наноразмерном состоянии, могут обладать необычными свойствами. Полученный материал был охарактеризован комплексом физических методов исследований, которые показали, что он представляет собой хорошо окристаллизованные наночастицы чистой фазы железо-диспрозиевого граната размером 20–30 нм. Зависимость намагниченности полученного материала от внешнего магнитного поля необычна: она описывается узкой петлей гистерезиса в относительно низких полях и сильным увеличением намагниченности с дальнейшим ростом напряженности магнитного поля. Это явление требует дополнительного изучения ■



Зависимость намагниченности наночастиц $Dy_3Fe_5O_{12}$ от напряженности магнитного поля

1. Сайкова С.В., Пашков Г. Л., Пантелева М. В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов // Монография — 2018. — Изд-во СФУ. — 12,3 усл. печ. л. — 500 экз. — ISBN 978-5-7638-3856-5;
2. Патент РФ на изобретение № 2484025. Регистрация от 23.12.2011; Патент РФ на изобретение № 2482143. Регистрация от 10.01.2012; Патент РФ на изобретение № 2509625. Регистрация от 28.12.2012; Патент РФ на изобретение № 2576271. Регистрация от 23.12.2014

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНОГО ГИДРОФИЛЬНОГО ОРГАНОБЕНТОНИТА



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова»
655017, Республика Хакасия,
г. Абакан, пр-т Ленина, 90

Бортников Сергей Валерьевич

заведующий кафедрой химии и геоэкологии,
кандидат химических наук
тел. +7-913-544-1294, svb@khsu.ru

Способ получения нового материала путём химического воздействия на природное алюмосиликатное сырьё, позволяющий существенно увеличить дисперсность материала при сохранении его природной гидрофильности.

Предложен органический модификатор для бентонитовой глины — α -аминокислота и описан способ получения органоминеральной композиции на основе карьерной бентонитовой глины и её активированной натриевой формы. Результаты эксперимента подтверждены данными физико-химического анализа, в том числе методом лазерной спектроскопии оценена дисперсность полученных систем и удельная поверхность материалов.

Изобретение относится к способу модификации бентонитовой глины с помощью органического реагента, способствующего улучше-

нию физико-химических свойств (увеличение гидрофильности, коллоидальности и удельной поверхности материала), повышающие её способность к набуханию, улучшающие связующие свойства и адсорбционную способность. Получаемый материал может быть использован в процессах очистки пищевого масла; в качестве связывающих веществ для формовочных смесей и буровых растворов; в технологиях извлечения ионов металлов из растворов; в сельском хозяйстве в качестве кормовых добавок и в производстве удобрений пролонгированного действия и может быть применён при создании композиционных органоминеральных материалов с высокой адсорбционной способностью.

Преимущества и уникальность

Новизной разработки является создание способа получения порошкообразного гидрофильного материала на основе бентонитовой глины. Сохраняя высокую активность вещества по отношению к воде, сопоставимую с существующими технологиями активации щелочно-земельного бентонита, этот метод позволяет получить дисперсию с большой удельной поверхностью и внедренным в минеральную матрицу органическим компонентом. Это дает возможность значительно расширить круг практического применения данного природного сырья и использовать бентонит не только в качестве отличного связующего вещества, но и в роли высокоэффективного сорбента и в качестве органоминеральной подложки для создания на её основе новых полифункциональных материалов. На разработку получен патент РФ № 2754533 «Способ получения порошкообразного гидрофильного органобентонита».

Контекст

Большинство известных способов получения органоглин ориентированы, в основном, на создание гидрофобных наполнителей для полимерных композиционных материалов. Введение органических компонентов придаёт гидрофобные свойства гидрофильной от природы глине. Для решения этой задачи применяют, как правило, сложные органические соединения с большими углеводородными радикалами, циклические структуры, выполняющие роль поверхностно-активных веществ или способных к полимеризации.

В то же время гидрофильные свойства глины имеют большое практическое значение в качестве связывающих веществ для формовочных смесей и буровых растворов. Применение органо-модифицированных минералов в качестве потенциальных сорбентов из водных растворов также требует придания им высокого сродства к воде.

Предполагаемый интерес для внедрения

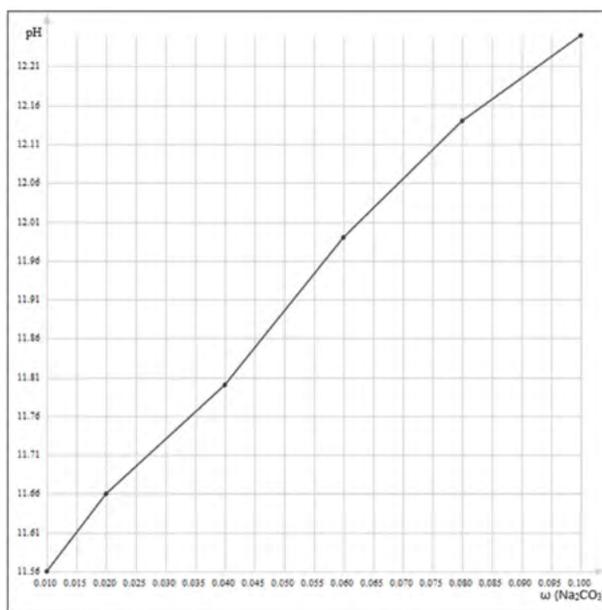
Гидрофильные свойства монтморилонитовой глины (бентонита) имеют большое практическое значение в качестве связывающих веществ для формовочных смесей и создания буровых растворов. Внедрение в минеральную основу органических компонентов значительно расширяет технологические возможности применения этих материалов. Высокие практические характеристики полученной модельной системы позволяют рекомендовать разработанный способ в качестве альтернативной технологии активации

природного щелочноземельного бентонита и получения на его основе продукта, который может быть использован в качестве потенциального сырья для создания высокоэффективных материалов с ионообменными и сорбционными свойствами, функционирующих в водной среде.

Запрос на индустриальное партнерство

Внедрение технологии на предприятиях, покупка лицензии ■

ГРАФИК ЗАВИСИМОСТИ Ph СУСПЕНЗИИ БЕНТОНИТА



**Бортников
Сергей Валерьевич**

Личный комментарий от разработчика:

«Достижимый предложенной разработкой технический результат заключается в разработанном способе получения порошкообразного гидрофильного материала на основе бентонитовой глины, который, сохраняя высокую активность по отношению к воде, имеет большую удельную поверхность. При этом предлагаемая технология достаточно проста, не требует сложного оборудования, дорогостоящих реагентов, больших энергозатрат. Органический реагент, используемый в данном способе, экологически безопасный и биоразлагаемый».

ГИБКИЕ ПРОВОДЯЩИЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 1

Смовж Дмитрий Владимирович

заведующий лабораторией синтеза новых материалов, кандидат физико-математических наук, тел. +7-913-921-9555, dsmovzh@gmail.com

Преимуществом графена является его высокая прозрачность, проводимость и гибкость. Благодаря низкой себестоимости производства графен имеет широкие перспективы применения в устройствах гибкой электроники. Графен может заменить дорогостоящие материалы — такие, как платина и индий — в солнечных батареях и топливных элементах.

Композитные материалы на основе графена имеют широкую апробацию в научной литературе для приложений, связанных с созданием прозрачных проводников и сенсоров различных молекул в газовых и жидких средах. Благодаря своей высокой проводимости и оптической прозрачности графен является перспектив-

ным материалом для замены электродов из оксида индия-олова (ITO электродов). Прозрачный проводящий электрод является наиболее важным и необходимым компонентом оптоэлектронных устройств, таких как солнечные батареи, светодиоды, сенсорные экраны, жидкокристаллические дисплеи и т.д. На настоящий момент ITO доминируют на рынке проводящих электродов благодаря высокой проводимости (сопротивление от 10 Ом/кв) и прозрачности (85% в среднем в видимом диапазоне от 400 до 700 нм). Тем не менее, ITO электроды имеют ряд существенных недостатков: таких как высокая стоимость из-за дефицита индия и необходимости высокотемпературной и высоковакуумной обработки, химическая нестабильность, хрупкость. Отсутствие гибкости является серьезной проблемой для многих приложений. Графен-полимерные композиты демонстрируют высокую гибкость и устойчивость к химическим воздействиям. И несмотря на то, что проводимость таких пленок в настоящий момент в 3–4 раза выше, чем ITO пленок, данные материалы перспективны для создания гибких дисплеев, к чему стремятся многие современные производители электроники.

В ИТ СО РАН разработана установка промышленного производства однослойных и несколькихслойных графеновых структур методом химического осаждения из газовой фазы на меди. Развита технология переноса графена на различные поверхности. Получены образцы с прозрачностью более 80% и сопротивлением 0,5–1 кОм на единицу площади, максимальная мощность до 100кВт/м². В ИТ СО РАН развиты технологии производства графена методами электродугового распыления и методом CVD с использованием реактора рулонного типа (защищены патентами: патент РФ № 2681630 на изобретение «Дуговой способ получения графена»; патент РФ № 2688839 на изобретение



1

«Установка рулонного типа для синтеза графена»). Развита технология переноса графена на полимерный материал (защищено патентом РФ № 2688628 на изобретение «Способ переноса графена с металлической подложки на полимерный материал»). Созданы на основе графена оптический фильтр (патент РФ № 2724229 на изобретение «Оптический фильтр на основе графена»), нагреватель (патент РФ № 2724228 на изобретение «Нагреватель на основе графена») и термоакустический преобразователь (патент РФ № 2724227 на изобретение «Способ изготовления термоакустического излучателя на основе графена»). Сконструирован и запущен прототип реактора рулонного типа для синтеза графена производительностью от 300 см²/час или 260 м²/год (оценочный объем современного мирового производства CVD графена 1200 м²/год, в России производство CVD графена представлено 1 организацией – ООО «Русграфен», объем производства 1000–5000 см²/год) и разработаны новые решения синтеза однослойного графена больших площадей со 100% покрытием.

Полученный продукт может применяться в качестве проводящего электрода в устройствах гибкой электроники, прозрачного нагревателя (обогрев прозрачных конструкций), термоакустического преобразователя (рынок прозрачных электродов на основе графена в 2020 г. составил 6 млн. долл., в 2035 г. прогнозируется в 75 млн. долл., российский рынок конвективных и ИК-обогревателей оценивается более 200 млн. долл.).

Для вывода продукта на рынок необходима реализация ОКР по теме «Создание реактора для синтеза графена» (около 36 млн. руб.) параллельно с ОКР по теме «Создание гибких проводящих электродов на основе графена» (около 30 млн. руб.).

Возможные применения материала: гибкий экран, нагреватель оконный прозрачный, нагреватель автомобильных стекол, нагреватель носимой оптики, прозрачный термоакустический преобразователь для осуществления климатического контроля и создания акустического фона в помещении. Потребителями материала



2

могут выступать электронная, строительная, автомобильная, военная промышленность.

От индустриального партнера ждем: создание совместного малого инновационного предприятия, участие в КНТП, НОЦ, внедрение технологии на предприятиях партнера, покупку лицензии, инвестиции на ранних стадиях разработки технологии, партнерское соглашение + дорожная карта ■



3

1. Установка с увеличенным объемом камеры для покрытия графеном массивных образцов

2. Лабораторная установка

3. Установка рулонного типа для синтеза графена

2

Новые катализаторы и каталитические технологии

58

Цеолитсодержащие катализаторы

61

Компактные топливные процессоры для получения синтез-газа и водорода на основе каталитической конверсии природного газа

64

Каталитическая технология экологически чистого сжигания осадков сточных вод коммунальных и промышленных предприятий

68

Гомогенные палладиевые катализаторы для превращения непредельных соединений

72

Технология оценки каталитической активности

ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти Сибирского
отделения Российской академии наук
(ИХН СО РАН)
634055, г. Томск, пр. Академический, 4

Восмериков Александр Владимирович

директор, доктор химических наук, профессор
тел. +7-913-888-1694, pika@ipc.tsc.ru

В середине семидесятых годов прошлого столетия в научной литературе появились первые сообщения о синтезированных фирмой «Мобил ойл» цеолитах нового поколения с высоким силикатным модулем. Благодаря своим уникальным физико-химическим и молекулярно-ситовым свойствам эти цеолиты обладали гораздо более высокой активностью и селективностью в процессах синтеза и превращения углеводородов, а также в конверсии метанола и других спиртов. Начиная с 1980-х годов во всем мире, в том числе и в нашей стране, развернулись широкие исследования по получению и изучению свойств высококремнеземных цеолитов. В 1981 году цеолитной тематикой начали заниматься в Институте химии нефти СО АН СССР, для чего была организована научно-исследовательская группа, впоследствии преобразованная в лабораторию каталитической переработки легких углеводородов. За короткое время была создана техническая база, необходимая как для синтеза цеолитов, так и для исследования их физико-химических и каталитических свойств. Сотрудниками лаборатории были изготовлены уникальные лабораторные установки (стенды), некоторые из которых не имеют аналогов не только России, но и в мире.

В результате проведенных исследований были разработаны новые методы синтеза цеолитов типа ZSM-5/MFI с использованием недорогих и малотоксичных структурообразующих доба-



Восмериков Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор

вок (темплатов), таких как гексаметилентетрамин, карбамид, бикарбонат аммония, бутанол и др. Помимо этого были разработаны и освоены методы получения цеолитов, модифицированных ионами переходных металлов на стадии гидротермального синтеза, а также способы их предварительной активации — термopаровая, кислотная, щелочная и механохимическая обработка.

Основными преимуществами цеолитсодержащих катализаторов являются экологичность, химическая инертность, высокая химическая и термическая стабильность, форм-селективность, возможность изменения свойств путем модифицирования, длительность работы, технологичность использования, а также хорошая регенерируемость, т.е. восстановление активности путем отжига кокса.

Разработанные катализаторы показали высокую эффективность в процессах превращения низших алканов C2-C4, облагораживания низ-

кооктановых бензиновых фракций различного происхождения (газовые бензины, газовые конденсаты, нефти) и депарафинизации среднедистиллятных фракций нефти.

В Институте химии нефти СО РАН постоянно ведутся работы по улучшению свойств катализаторов с целью получения систем, характеризующихся более высоким временем стабильной работы и проявляющих повышенную активность и селективность в процессах переработки различных углеводородных смесей. Совместно с сотрудниками ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (ПАО «НЗХК») разработаны новые каталитические системы — элементоалюмосиликаты цеолитной структуры ZSM-5/MFI, которые позволяют получать максимально возможный, исходя из теоретических расчетов, выход целевых продуктов и сохраняют постоянную активность в течение длительного периода работы. Преимуществами создаваемых каталитических систем перед известными аналогами является минимальное количество стадий их приготовления, т.к. модификация катализатора осуществляется на стадии гидротермального синтеза цеолита, что уменьшает количество вредных стоков, и соответствует принципам «зеленой» химии.

Катализаторы испытываются на лабораторных и стендовых установках в процессах превращения различного по составу углеводородного сырья: природный и попутный нефтяной газ, пропан-бутановая фракция, газы стабилизации газового конденсата C1-C6, прямогонные бензиновые и дизельные фракции нефти, газовый конденсат и др.

Разработанные в ИХН СО РАН каталитические системы для процессов газо- и нефтепереработки, способы их получения и активации защищены авторскими свидетельствами и патентами Российской Федерации. Образцы катализаторов неоднократно демонстрировались на различных конкурсах и выставках, проводимых как у нас в стране, так и за рубежом, и отмечались наградами (дипломы, медали).

В настоящее время налажено производство опытно-промышленных партий катализаторов на ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» и ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (ООО «ИСХЗК»). Катализаторы производятся в виде цеолитного порошка и сформованных гранул различного размера.



Величина Людмила Михайловна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.



1



2

На базе опытно-химического участка ИХН СО РАН может быть создана технологическая линия по полному циклу опытного производства цеолитсодержащих катализаторов для демонстрационных (пилотных) установок и отработке технологий производства новых версий катализаторов с последующей их передачей на промышленные технологические линии ПАО «НЗХК» и ООО «ИСХЗК».

Основными поставщиками цеолитов в Россию являются зарубежные компании «Süd Chemie» (Германия), Zeolyts International (США), ZR Catalyst Co., LTD (Китай) и др. На настоящий момент потребность российского рынка в высококачественных высококремнистых цеолитах типа ZSM-5/MFI составляет более 500 тонн в год для процессов крекинга, олигомеризации, депарафинизации, ароматизации и др. Эти цеолиты в России производятся, главным образом, под товарными марками ЦВК, ЦВМ и ЦВН (ЗАО «Нижегородские сорбенты») по отечественной технологии, разработанной во ВНИИНП еще в 1970–1980 гг., и на данный момент не удовлетворяют постоянно растущим потребностям в них. В связи с введением санкций со стороны европейских стран и США поставка требуемых цеолитов может прекратиться, а Россия попадет в очень тяжелую ситуацию с производством катализаторов на их основе для процессов нефтепереработки и нефтехимии. Использование отечественных разработок обеспечит технологическую безопасность — независимость от зарубежных катализаторов и полное их замещение российскими аналогами, не уступающими



3

по своим свойствам импортным образцам. Поэтому развитие катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов является приоритетным направлением для жизнеспособности катализаторной отрасли, а также может сыграть ключевую роль в достижении нулевого уровня выбросов к 2050 году на фоне новых экологических стандартов, возрастающей роли экономики «замкнутого цикла» и водородной энергетики ■

1,2. Стендовая установка для тестирования свойств цеолитсодержащих катализаторов.

3. Цеолитсодержащий катализатор.



КОМПАКТНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ПРОЦЕССОРЫ

ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА И ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 1

Кузнецов Владимир Васильевич
главный научный сотрудник,
доктор физико-математических наук
тел. 8 (383)330-7121, vladkuz50@gmail.com



Кузнецов Владимир Васильевич, главный научный сотрудник, доктор физико-математических наук

Суть предлагаемой разработки заключается в создании модульного ряда компактных топливных процессоров, предназначенных для получения синтез-газа и водорода на основе каталитической конверсии природного газа и интегрирования с топливными элементами для получения электроэнергии и применения на водородных заправках.

Водород является экологически чистым энергоносителем и рассматривается в настоящее время как основа низкоуглеродной экономики. Наиболее перспективными устройствами для

применения водорода в качестве экологически чистого топлива являются топливные элементы — электрохимические генераторы, предназначенные для прямого преобразования химической энергии в электрическую. Высокая эффективность получения электроэнергии в таких устройствах показывает, что роль водорода в общем энергетическом балансе будет неуклонно возрастать по мере истощения традиционных источников энергии.

Существуют три направления, которые разрабатываются для питания водородом топливных элементов. Первым является использование газообразного водорода, полученного в крупномасштабном производстве, и его транспортировка к месту потребления в газовых баллонах с давлением до 1000 атм. Столь высокое давление связано с низкой плотностью газообразного водорода. Это направление развивается

в настоящее время в интересах автомобильной промышленности и используется для питания низкотемпературных топливных элементов, для которых необходима высокая чистота водорода. Второе направление заключается в применении металлгидридов для аккумуляции водорода, но на сегодня эффективность данного процесса недостаточно высока.

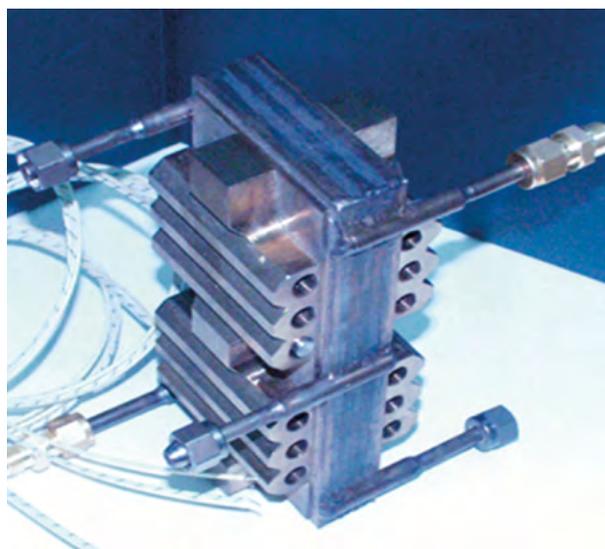
Большое развитие в последнее время получили каталитические топливные процессоры, которые преобразуют обычное сырье — природный газ, дизельное топливо, бензин, метанол — в обогащенный водородом синтез-газ непосредственно в точке его потребления. Наиболее энергетически эффективным способом производства водорода в данном случае является паровая конверсия природного и бытового газа. Согласно данным US Department of Energy, стоимость получения водорода в этом процессе составляет до 7 долл./ГДж. Производство водорода электролизом воды на основе современных технологий оценивается по затратам от 10 до 20 долл. за ГДж.

Паровая конверсия углеводородов сырья в синтез-газ и водород является сложным многостадийным процессом, и традиционные химические реакторы не могут быть использованы из-за их размера, сложности в управлении и потенциальной опасности. Принципиальным решением проблемы создания компактных источников водорода является применение микроканальных технологий, основанных на применении микроструктурированных топливных процессоров блочной архитектуры. Предлагаемая технология основана на разработке компактных систем производства обогащенного водородом синтез-газа с различной концентрацией водорода, основанных на паровой конверсии природного газа, газа углеводородного сжиженного, биогаза и их интегрирования с энергоустановками водородной энергетики. Применение предлагаемой технологии позволит создать системы питания высокотемпературных и среднетемпературных топливных элементов с получением водорода из газообразного и жидкого углеводородного топлива, что значительно упрощает питание топливных элементов, позволяет значительно расширить возможности их применения в энергетических технологиях и на транспорте, реализовать последующее улавливание и хранение CO₂.

Микроканальная технология применена для создания модельного ряда энергоэффективных

каталитических топливных процессоров, конвертирующих углеводороды при повышенном давлении в синтез-газ и интегрированных с высокотемпературными, среднетемпературными топливными элементами и энергоустановками водородной энергетики. Интегрированные топливные процессоры состоят из реактора конверсии углеводородов и одностадийного реактора сдвига с переменным полем температуры, позволяющего снизить концентрацию монооксида углерода. Это дает возможность получить концентрацию водорода в сухом продукте конверсии до 85% и концентрацию монооксида углерода меньше 1%. Разработаны топливные процессоры с микроструктурным катализатором паровой конверсии, неполного окисления и автотермальной конверсии, интегрированные с реакторами горения, в том числе каталитического, и парогенераторами.

Предлагаемая модульная конструкция микроструктурного топливного процессора позволяет увеличить его производительность путём наращивания числа модулей. Предлагаемая технология основана на проведении конверсии углеводородов в многосекционных микроструктурных реакторах-теплообменниках блочной конструкции, заполненных микроструктурированными пластинами с нанесением высокодисперсного промышленного катализатора на поверхность пластин или заполнением катализатором реакционного объема. Благодаря малому размеру каналов реакционного объема и их сложной конфигурации



Риформер

реализуются экстремально высокие соотношения поверхность/объем (от 10 до 50 тыс. единиц на метр) и термогидравлические характеристики, позволяющие поддерживать необходимую равномерность поля температуры в условиях подвода тепла к области химических превращений.

Критерий энергетической эффективности микрореакторов является определяющим и обуславливает основные трудности при разработке компактных топливных процессоров на основе предлагаемой технологии. Разработанный прототип микроструктурированного топливного процессора состоит из пяти основных блоков, включающих систему очистки от сероводорода, интегрированные реакторы каталитического горения и паровой конверсии, интегрированную систему генерации водяного пара и реактор паровой конверсии CO с регулируемым полем температуры, что устраняет необходимость применения высокотемпературного и низкотемпературного реакторов сдвига.

Наиболее проработанным является микроструктурный топливный процессор, который имеет следующие характеристики. Микроструктурный реактор паровой конверсии метана: размер 170x75x12 мм; производительность по водороду – 1200 л/ч; приведенная производительность – 7.8 м3/час H₂/л реактора. Состав продуктов паровой конверсии метана: H₂ = 55%, CH₄ = 7%, CO₂ = 4%, CO = 16%, H₂O = 18%. Микроканальный реактор паровой конверсии CO: размер 190x65x60 мм; вес микроструктурных пластин 7.5 кг. Состав продуктов реакции после реактора конверсии CO (без воды): H₂ = 85%; CO₂ = 14%; CO = 1.02%.

Для применения микроканальных топливных процессоров, интегрированных с низкотемпературными топливными элементами, и на водородных заправках необходимо включение в состав топливного процессора компактной установки короткоциклового безнагревной адсорбции, что позволит получать чистый водород с концентрацией монооксида углерода до 10 ppm.

Преимущества и уникальность

Эффект от применения микроканального топливного процессора, интегрированного с топливным элементом, заключается в разработке распределенных систем электроснабжения, которые могут быть использованы для питания жилых помещений, частных домов и различного электрооборудования. Отличие топливных процессоров, интегрированных с топливными элементами, от дизельных электростанций заключается в отсутствии вредных выбросов и шума, экологической чистоте и надежности применяемого оборудования. Данная разработка защищена патентом Российской Федерации № 2549619 «Катализатор паровой конверсии углеводородов, способ его приготовления и способ паровой конверсии углеводородов с использованием указанного катализатора», зарегистрирован в Гос. реестре 01 апреля 2015 г., и рядом ноу-хау.

Запрос на индустриальное партнерство

От индустриального партнера разработчик ожидает инвестиции на ранних стадиях разработки технологии, партнерское соглашение + дорожная карта ■



КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО СЖИГАНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД КОММУНАЛЬНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

Дубинин Юрий Владимирович

научный сотрудник, кандидат химических наук
тел. 8(383) 326-9642, +7-923-146-0803,
dubin@catalysis.ru

Языков Николай Алексеевич

научный сотрудник, кандидат химических наук
тел. 8(383) 326-9653, +7-913-756-2148,
yazykov@catalysis.ru

Яковлев Вадим Анатольевич

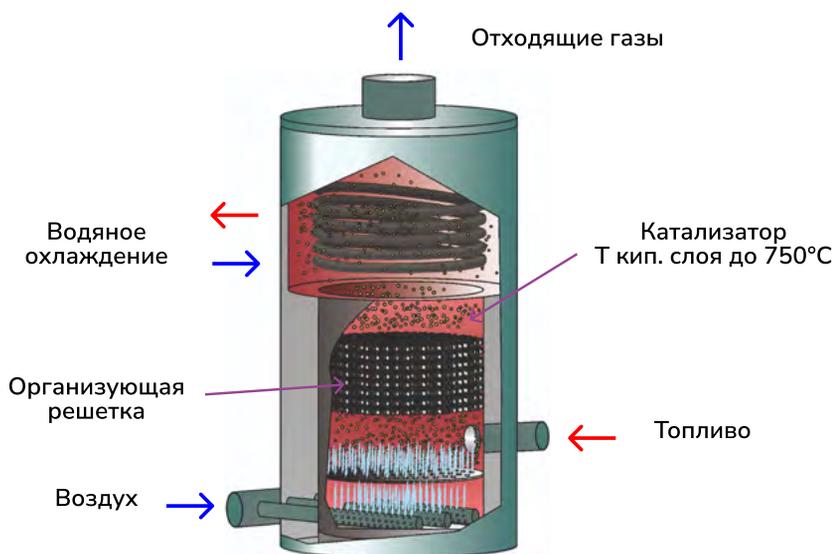
руководитель Инжинирингового центра ИК СО РАН
тел. 8(383) 326-9650, +7-913-985-6170,
yakovlev@catalysis.ru

Ежегодно в России образуется более 7,0 млн. тонн осадков очистных сооружений коммунального хозяйства (в расчете на сухое вещество). В общем случае осадки сточных вод (ОСВ) образуются после первичной физико-химической очистки и вторичного отстаивания после биологической очистки (активный ил). Несмотря на то, что основная масса осадка имеет природный характер, в его составе присутствуют минеральные и органические соединения антропогенного происхождения. Это объясняется спецификой городских канализаци-

онных систем, в которых происходит смешение городских и промышленных сточных вод. Это соединения тяжелых металлов, органические соединения типа бензапирена, пестициды, полихлорированные дифенилы, фенолы и т.д. Многие соединения обладают мутагенной активностью. Кроме того, осадок, включая активный ил — это живой субстрат, представляющий собой скопление различных микроорганизмов и простейших, что создает угрозу паразитарного заражения организма человека. Поэтому использование таких осадков в сельском хозяйстве весьма проблематично.

Основным методом обезвреживания осадков, как в России, так и за рубежом, является их складирование с последующим захоронением. Для захоронения осадков необходимо создавать эксплуатируемые сооружения на срок на 100–150 лет, т.е. до полного завершения анаэробного разложения органических составляющих осадков. В течение этого срока сооружения являются опасными для окружающей среды, а наличие тяжелых металлов сохраняет опасность и в дальнейшем. Кроме того, складирование отходов требует отчуждения больших площадей земли. Действующие в настоящее время полигоны для захоронения осадков выработали свой ресурс, а иловые площадки работают в перегруженном режиме. Результатом такого использования полигона является аккумуляция токсичных соединений и тяжелых металлов в грунте, вымывание подвижных форм тяжелых металлов в подземные грунтовые воды, также не исключено попадание токсичных веществ в атмосферу с пылью. Таким образом, метод не дает приемлемого решения проблемы.

Вторым по распространению является применяемый в нашей стране и за рубежом метод



Внешний вид реактора окисления топлив в кипящем слое катализатора

сушки и сжигания осадков. Наиболее эффективным способом сжигания осадков сточных вод является сжигание в печи с кипящим слоем инертного материала. Печи с кипящим слоем за последние 30–40 лет получили наибольшее распространение не только для сжигания, но и сушки осадков. Их широко применяют в США, Германии, Франции, Японии и других странах. Первый в России и Восточной Европе завод по сжиганию осадков с использованием печи с кипящим слоем был сдан в эксплуатацию на центральной станции аэрации (ЦСА) Санкт-Петербурга (1997 г.).

Технология подготовки и сжигания осадка ЦСА г. Санкт-Петербурга в значительной степени воспроизводит применяемые в других странах, например, на крупнейшем в Европе заводе в Дордрехсте (Нидерланды) производительностью 90 тыс. т/год по сухому веществу. Основные недостатки данной технологии: большие габариты печей; большой расход дополнительного топлива; при температуре процесса 850–1100 °С повышенные требования к конструкционным материалам печей; шлакование кипящего слоя и стенок печей; при подсушке влажного осадка возможно выделение летучих соединений и загрязнение атмосферы (аммиак, меркаптаны, сероводород и др.). Кроме того, высокотемпературное сжигание предполагает образование большого количества токсичных соединений (CO, SO_x, NO_x, бензпирены, диоксины и др.), что требует очень сложной системы очистки дымовых газов.

В середине XX века в Институте катализа СО РАН была разработана технология термообработки материалов, основанная на сжигании топлива в кипящем слое катализатора глубокого окисления. Главным отличием данной технологии от аналогов является применение катализатора глубокого окисления как основы кипящего слоя для сжигания влажных осадков сточных вод в автотермическом режиме (без использования дополнительного топлива).

Ключевыми преимуществами технологии являются:

- значительное снижение требований к термохимическим свойствам конструкционных материалов аппаратов и снижение их эрозионного износа;
- снижение относительного объёма топочного пространства в 10 раз по сравнению с печью кипящего слоя инертного материала;
- возможность проводить процесс окисления в автотермическом режиме;
- ликвидация или резкое снижение выбросов токсичных продуктов, в том числе диоксинов, в атмосферу.

Промышленная реализация технологии началась в 90-х годах XX века с создания модульных котельных, работающих на дизельном топливе. С 2007 по 2015 годы были построены 6 котель-

МАТЕРИАЛЫ С ПОДТВЕРЖДЕННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ* СЖИГАНИЯ

Материал	Влажность, %	Зольность, %	Степень выгорания, %
Иловые осадки сточных вод	≤ 75	≤ 10	≥ 99
Нефтешламы	50-85	0-10	≥ 99
Битуминозные пески	0	≥ 90	95-98
Горючие сланцы	2-15	40-80	90-95

* - экологически безопасный, автотермический процесс

ных с тепловой мощностью 0,5–6,0 Гкал/ч, работающих на угле. Внешний вид каталитического реактора представлен на рисунке.

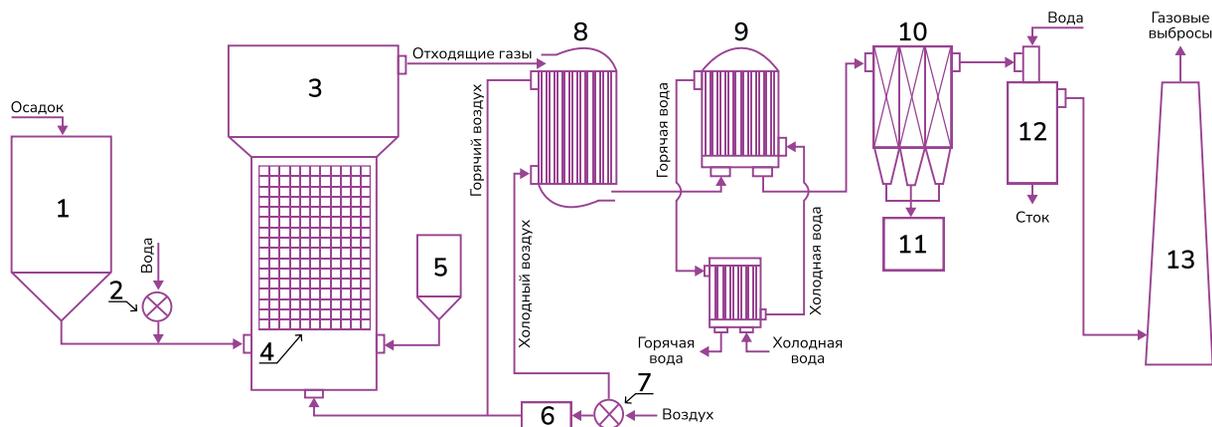
Одним из главных преимуществ технологии является ее универсальность. На лабораторном уровне было показано, что окисление в кипящем слое катализатора позволяет эффективно сжигать не только твердое и жидкое традиционное топливо, но и некондиционные топлива и отходы. К таковым можно отнести горючие сланцы, битуминозные пески, отходы нефтепереработки (например, нефтяные шламы) с высоким содержанием серы и воды, иловые осадки сточных вод коммунальных и промышленных предприятий. При этом сжигание идет с сохранением указанных выше преимуществ.

Так, с 2018 года началось внедрение технологии в области утилизации отходов. В конце 2021 года была введена в промышленную эксплуатацию установка по сжиганию иловых осадков сточных вод коммунального хозяйства на территории АО «Омскводоканал» (г. Омск). Технологическая схема установки приведена на рисунке.

Первые данные по эксплуатации установки показали, что процесс идет с высокой эффективностью горения осадка (степень выгорания на уровне 99%), а отходящие газы от сжигания соответствуют экологическим требованиям по содержаниям вредных выбросов.

Производительность установки при влажности осадка 75% и калорийности на уровне 4200–

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД.



- 1 – усреднительный бункер; 2- насос для подачи воды; 3 – реактор; 4 – организующая решетка;
- 5 – бункер с твердым топливом; 6 – воздухонагреватель; 7 – насос для подачи воздуха;
- 8 – теплообменник рекуператор; 9 – теплообменник экономайзер; 10 – рукавный фильтр;
- 11 – бункер с золой; 12 – мокрый скруббер; 13 – дымовая труба.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОСВ

Вещество	CO	NO	NO2	SO2	Диоксины
Содержание, мг/м3	<1000	850	300	0	0
ПДВ*, мг/м3	21300	1710	360	2130	2,13x10-6

*ПДВ – предельно допустимый выброс

4300 ккал/кг (по сухому веществу) составляет около 51000 тонн в год, что обеспечивает утилизацию половины всех осадков, образующихся в городе. Образующееся в результате процесса избыточное тепло используется на внутренние нужды предприятия.

Таким образом, разработанная в Институте катализа СО РАН технология термokatалитического окисления топлив и отходов может применяться не только для создания котельных на традиционных видах топлива, но также способна решать проблемы, связанные с утилизацией коммунальных и промышленных отходов,

гарантируя при этом высокую эффективность и экологическую безопасность процесса. Институт катализа СО РАН в консорциуме с промышленными партнерами планирует тиражирование технологии переработки иловых осадков сточных вод коммунального хозяйства и строительство новых объектов. Кроме того, институт заинтересован в привлечении новых партнеров для расширения вовлеченности технологии в переработку других видов материалов, таких как отходы нефтедобычи и нефтепереработки, отходы сельскохозяйственных и животноводческих предприятий, птицефабрик и т.п. ■



ГОМОГЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет»
664003, г. Иркутск,
ул. К. Маркса, 1

Суслов Дмитрий Сергеевич

профессор, доктор химических наук, доцент
тел. 8(395) 252-1082, +7-908-662-8987,
suslov@chem.isu.ru

**Разработка
по созданию эффективных
металлокомплексных
катализаторов на основе
катионных комплексов
палладия, активных
в превращении арилалкинов,
циклоалкенов, алкадиенов
и винилароматических
углеводородов.**

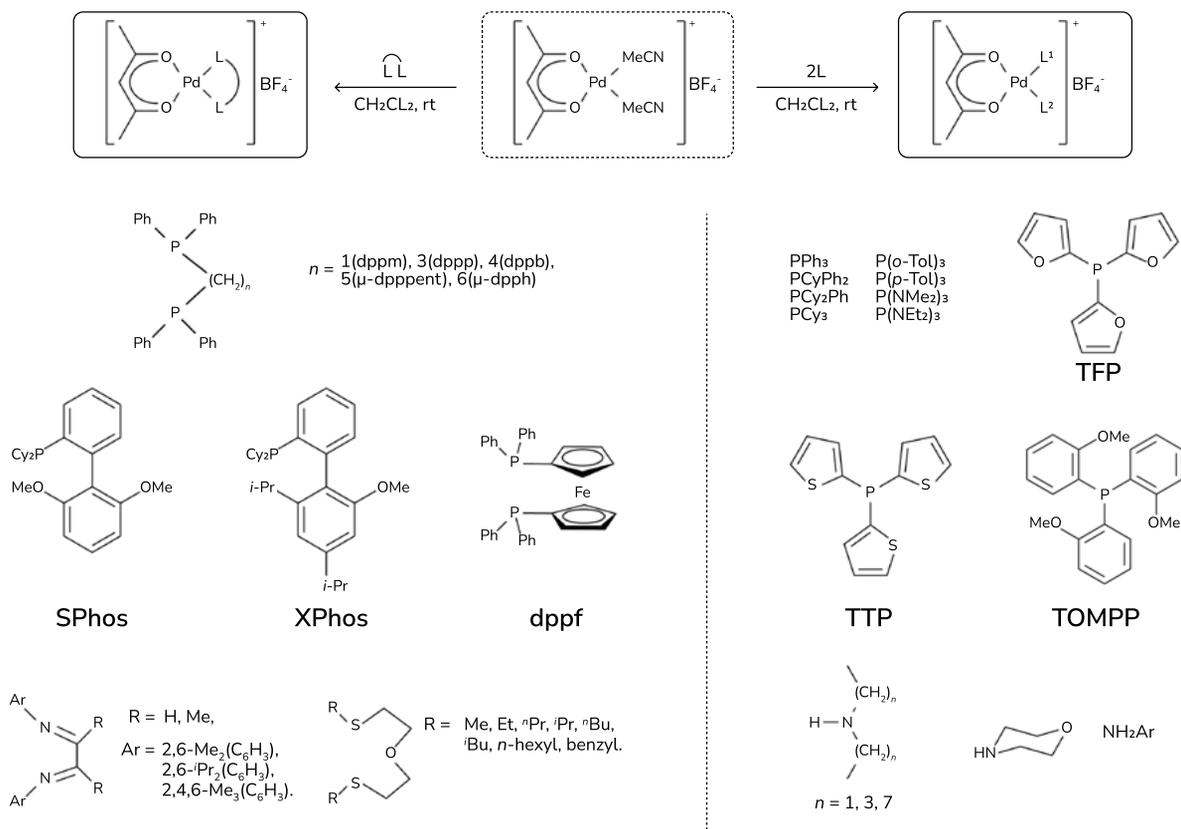
Развитие современной химической промышленности немислимо без ключевых каталитических технологий, контроль за которыми является основой конкурентоспособности развитых стран. В настоящее время свыше 80% химической продукции в промышленности вырабатывается с помощью технологий на основе катализаторов. Во многом катализ является основой для современных научных и технологических решений в химической и фармацевтической

промышленности, энергетике, при получении новых материалов. Разработка экологически чистых, энергоэффективных и ресурсосберегающих химических технологий переработки непредельных соединений ставит задачу создания новых активных, атомселективных и экологически более безопасных катализаторов, характеризующихся разумным соотношением селективности и активности. В общем объеме производства химической продукции в России малотоннажная химия занимает небольшую долю, однако без нее невозможно развитие и создание современных производств. При этом палладийсодержащие металлокомплексные катализаторы широко используются в востребованных реакциях малотоннажной химии.

Наше исследование посвящено разработке оригинальных и альтернативных импортным аналогам металлокомплексных катализаторов на основе соединений палладия для ряда химических реакций, применяемых в каталитическом органическом синтезе, фармацевтической и химической промышленности. Собственные разработки в данном направлении в перспективе могут способствовать снижению сырьевой и технологической зависимости химической промышленности РФ от зарубежных поставщиков при выполнении НИОКР и производстве.

Ранее в результате систематических фундаментальных исследований, проведенных в Иркутском государственном университете, было показано, что в процессах превращения ненасыщенных углеводородов весьма перспективным является использование каталитических систем на основе β -дикетонатных комплексов палладия(II) в сочетании с эфирами трифторида бора в качестве сокатализатора, не тре-

ПРИМЕРЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИЗАТОРОВ



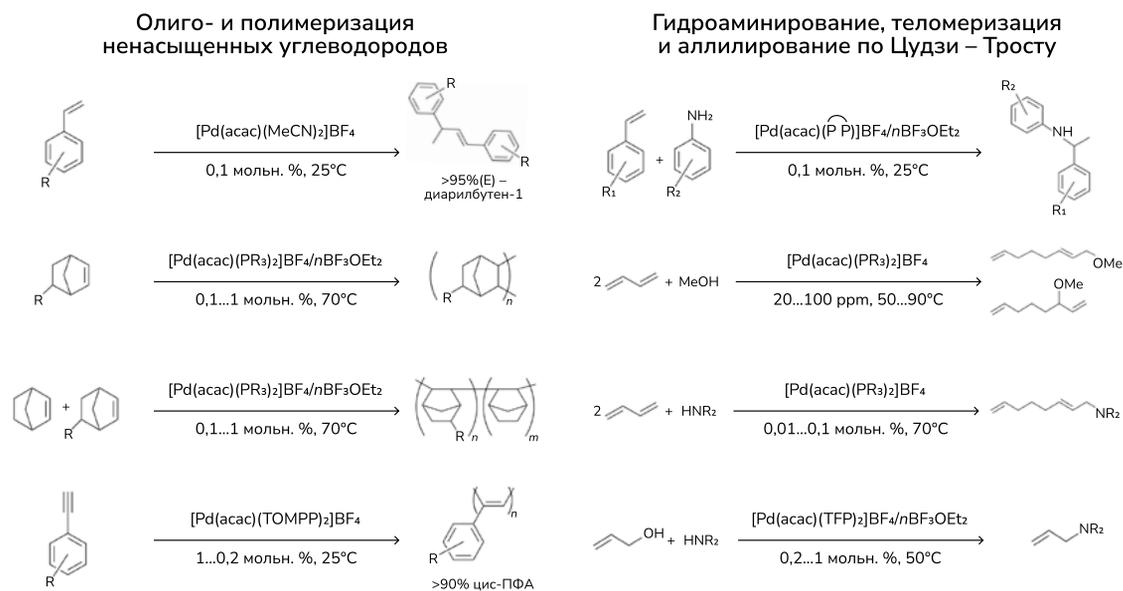
бующих применения алкилирующих агентов в своем составе. На данный момент нами разработаны методы получения широкой линейки катионных ацетилацетонатных комплексов палладия, модифицированных фосфор-, азот- и серасодержащими лигандами. Синтезы характеризуются выходом целевых продуктов до 95%. Полученные соединения являются основой высокоэффективных каталитических систем превращения ненасыщенных углеводородов на основе оригинальных комплексов палладия и эфирата трифторида бора. Доступность катионных ацетилацетонатных комплексов палладия, а также их высокая стабильность в присутствии следовых количеств влаги и кислорода воздуха делают эти каталитические системы перспективными с точки зрения создания на их основе новых технологий для химической, электронной и фармацевтической промышленности, тонкого органического синтеза.

При лабораторных испытаниях показана высокая активность разработанных каталитических систем в реакциях олигомеризации и полимеризации: аддитивной полимеризации нор-

борнена и его производных, сополимеризации норборнена и 5-метоксикарбонилнорборнена, 5-фенилнорборнена, димеризации виниларенов, полимеризации орто-замещенных арилацетиленов. Установлена высокая эффективность каталитических систем типа $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L}^1)]\text{A}/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ или $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})_2]\text{A}/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ в процессах образования связей C-N и C-O: теломеризации бутадиена с метанолом и диэтиламино, гидроаминировании виниларенов, аллилировании морфолина аллиловым спиртом по реакции Цудзи – Троста. Уровень селективности и производительности каталитических систем в димеризации и гидроаминировании стирола превышает число оборотов для всех известных палладиевых аналогов, а в реакциях теломеризации бутадиена и полимеризации норборнена не уступает известным примерам из мировой патентной литературы.

Разработки защищены патентами РФ, см., например, Пат. 2754530. Способ получения олигомеров фенилацетилена (варианты); опубл. 03.09.2021. Пат. 2682246. Способ получения полифенилацетилена; опубл. 18.03.2019.

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ, ИЛЛЮСТРИРУЮЩИЕ ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТКИ



Пат. 2653060. Способ аддитивной сополимеризации норборнена с 5-метоксикарбонилнорборненом, опубл. 07.05.2018. Пат. 2636741 Способ получения катионных комплексов палладия с фосфиновыми лигандами; опубл. 28.11.2017.

Предлагаемая разработка может представлять интерес для предприятий и лабораторий, работающих в области маллотонажной химии. Перспективные области применения не ограничиваются представленным выше перечнем, и предлагаемые катализаторы могут быть применены для проведения реакций кросс-сочетания, полимеризации и низкомолекулярной олигомеризации непредельных соединений, теломеризации и гидрофункционализации.

Конкретная область применения на текущий момент

Разработанные каталитические системы позволяют с высокой селективностью димеризовать виниларены в 1,3-диарилбутены-1, полимеризовать и сополимеризовать норборнен и его производные с образованием аддитивных полимеров, полимеризовать арилацетилены, теломеризовать бутадиев с диэтиламином или метанолом, гидроаминировать виниларены анилином и его производными, с образованием N-(1-арилэтил) анилинов, осуществлять аллилирование аминов при использовании аллилового спирта в качестве субстрата ■



Сулов Дмитрий Сергеевич

Личный комментарий от разработчика:

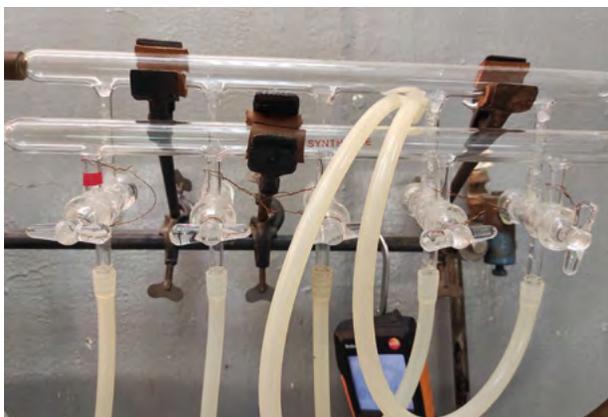
«Нашей научной группой получены конкурентоспособные каталитические системы для реакций полимеризации норборнена и его производных, селективной димеризации виниларенов, теломеризации диенов, гидроаминирования и аллилирования. По активности наиболее эффективные из предложенных составов каталитических систем сопоставимы с аналогами, представленными в патентной и научной литературе. Благодаря своей эффективности (палладиевые прекурсоры стабильны на воздухе, а каталитические системы не чувствительны к следовым количествам влаги и кислорода) данные системы перспективны для применения в лабораторной практике и промышленности».



1



2



3



4

1. Лабораторные образцы палладиевых катализаторов

2. Стальные реакторы малого объема для проведения испытаний катализаторов реакций теломеризации диенов

3, 4. Лабораторная установка для теломеризации бутадиена

ТЕХНОЛОГИЯ ОЦЕНКИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ



СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет»
660041, г. Красноярск,
пр. Свободный, 79

Бурюкин Федор Анатольевич

заведующий Базовой кафедрой Химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов, кандидат химических наук, доцент
тел. +7-913-539-5443, fburyukin@sfu-kras.ru

Разработка и внедрение в производство новых катализаторов нефтепереработки и нефтехимии является длительным процессом и может занимать годы, а в отдельных случаях — десятилетия. С учетом этого факта крайне важной задачей является поддержание нормального функционирования нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий, при котором мониторинг состояния, подбор правильных параметров и технологии для процедуры регенерации частично отработанных катализаторов является основополагающим процессом.

Согласно установленным процедурам, направленным на обеспечение и поддержание требуемого качества получаемой продукции установок нефтепереработки, после каждого рабочего цикла катализатора и регенерации, просеивания и пересыпки, некоторое количество катализатора извлекается и отправляется на аффинажные предприятия. Норма отбраковки обычно регламентируется производителем без учета индивидуальных особенностей конкретного катализатора, технологических режимов работы установок и состава

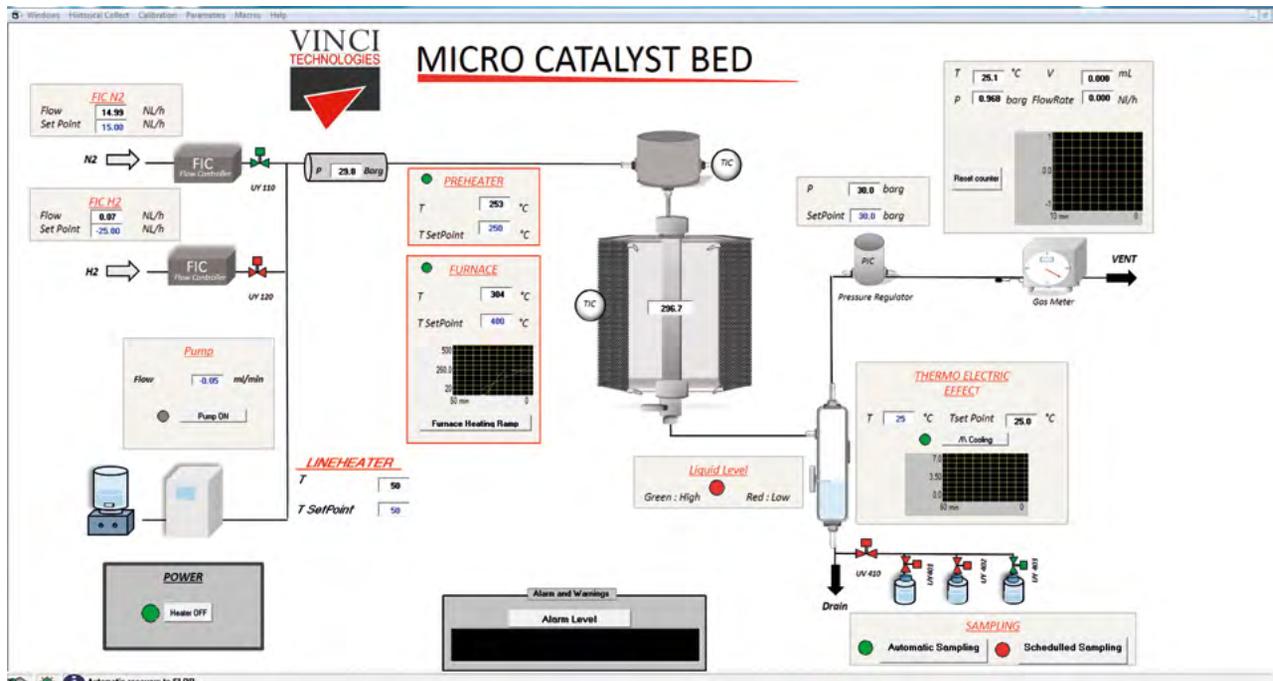
сырья. С точки зрения оценки потенциальной возможности сохранения всего катализатора (либо его отдельной части) в реакторе, актуализация установленных процедур является чрезвычайно важным направлением для каждого предприятия в целях сохранения максимальной экономической эффективности и устойчивой бесперебойной работы.

Исходя из этого оценка реперных свойств (химический состав, структурных, физико-химических) катализаторов, определяющих эффективность их функционирования в технологическом процессе в течение регламентированного времени эксплуатации и далее, является крайне важной.



1

УСТАНОВКА ДЛЯ ОЦЕНКИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ MICRO CATALYST BED (VINCI TECH)



Сибирский федеральный университет оснащен всем необходимым оборудованием для данного вида работ, включая:

- оценку каталитической активности для вторичных процессов нефтепереработки и большинства крупнотоннажных каталитических нефтехимических процессов;
- исследование текстуры и свойств поверхности гетерогенных катализаторов;
- оценку содержания активных компонентов, примесей, кокса и т.п. на поверхности гетерогенных катализаторов;
- оценку химического состава катализаторов;
- испытание прочностных характеристик носителей катализаторов, таких как объемная прочность на раздавливание в слое и индивидуальных гранул, стойкость к истиранию и т.п.

Имеющийся опыт работы и компетенции позволяют выполнять следующие виды работ:

- мониторинг работы и моделирование установок каталитических процессов не-

фтепереработки с выдачей рекомендаций по обеспечению максимально длительного срока службы катализаторов;

- исследование частично отработанных катализаторов с выдачей рекомендаций по режимам регенерации, перезагрузки, необходимости отбраковки катализаторов;
- исследование новых катализаторов в товарной форме или в виде лабораторных образцов.

Результаты работ могут быть использованы промышленными партнерами для корректировки технологических режимов каталитических процессов нефтепереработки, принятия решений о необходимости регенерации или продления срока службы загруженных катализаторов, внедрения новых отечественных каталитических систем на действующие установки с изменением рабочих параметров процесса для получения продукции регламентированного качества с высоким экономическим эффектом.

1. Общий вид настольной установки МСВ для исследования каталитической активности

Установка для оценки каталитической активности Micro Catalyst Bed (Vinci Tech).

Основные технические характеристики:

- объем реактора 10 мл, объем пробы катализатора 5 мл;
- расход сырья: газа около 50 нл/ч, жидкости до 300 мл/ч;
- сырье: газ и жидкость (в том числе высоковязкие остатки),
- температура до 550 °С и давление до 15 МПа;
- мониторинг реакции в режиме реального времени.

На схеме показан пример результатов выполненных работ по оценке активности частично отработанного катализатора риформинга. В соответствии с действующим регламентом 50 см катализатора с каждого из реакторов подлежит извлечению и отправке на аффинажные предприятия. В работе было показано, что продукт (риформат), полученный на катализаторе диапазонов 40–50 см и 30–40 см совокупной массой более 2400 кг соответствует всем требованиям существующего технологического регламента производства и может быть рекомендован к повторному вовлечению в производственный цикл работы взамен утилизации ■

2. Лабораторная установка получения N-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоты

3. Оборудование для анализа промышленных катализаторов. Приборы для определения устойчивости катализатора к раздавливанию в слое и определения гранулометрического состава катализатора

4. Газовый хроматограф-анализатор для определения компонентного состава продуктов каталитических процессов

5. Оборудование для анализа промышленных катализаторов. Прибор для определения устойчивости к истиранию в барабане



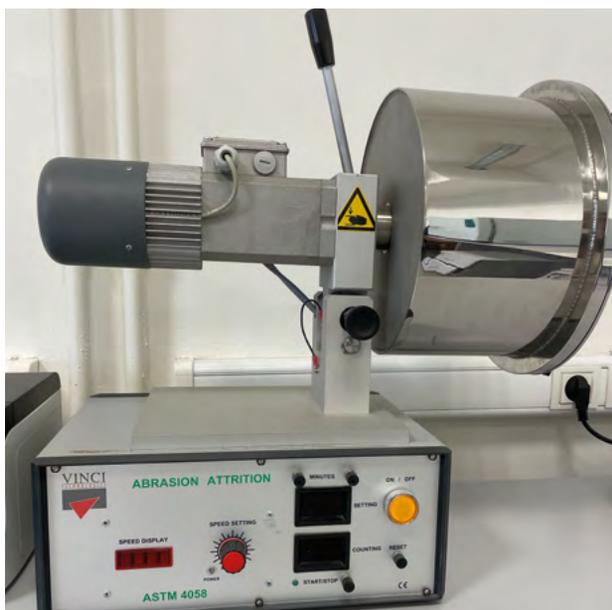
2



3



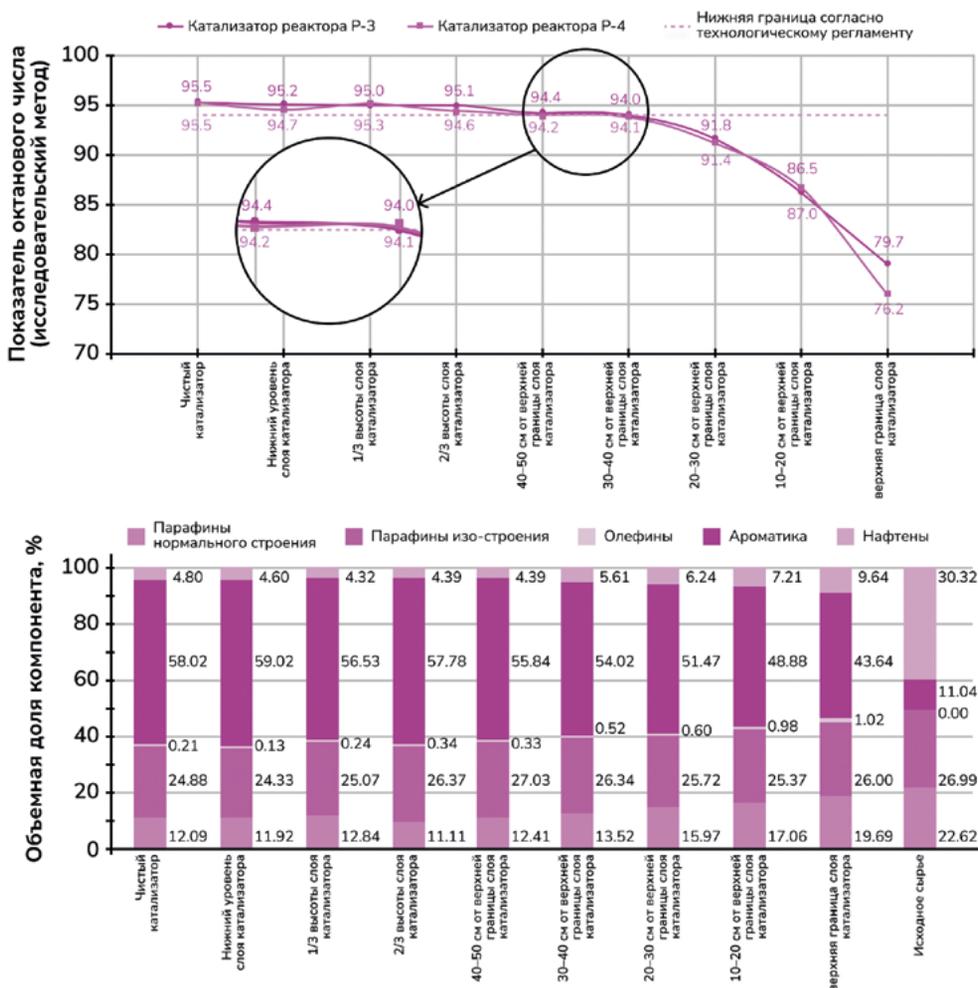
4



Сибирский федеральный университет готов к взаимодействию в рамках поисковых и прикладных исследований с предприятиями нефтепереработки и нефтехимии, отраслевыми проектными институтами, вузами и научными центрами.

5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ
ПО ОЦЕНКЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЧАСТИЧНО ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА ПО ВЫСОТЕ РЕАКТОРА



3

Инновационные технологии для промышленности и недропользования

78	Высокоэффективные технологии увеличения нефтеотдачи пластов
80	Комплексная переработка серпентинитовых отходов ГОК «Туваасбест»
81	Формирование изолированных контуров в массиве трещиноватых скальных горных пород
83	Технология восходящего капиллярного выщелачивания при создании техногенных месторождений
86	Мембранно-сорбционная технология извлечения гелия из природного газа с одновременной его осушкой
89	Глифосат: перспективы организации производства в России

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти Сибирского
отделения Российской академии наук
(ИХН СО РАН)
634055, г. Томск, пр. Академический, 4

Алтунина Любовь Константиновна

заведующая лабораторией коллоидной химии нефти,
доктор технических наук, профессор
тел. +7-913-820-0811, alk@ipc.tsc.ru

В Институте химии нефти СО РАН разработаны
13 технологий увеличения нефтеотдачи:

- Технологии увеличения нефтеотдачи с применением термотропных неорганических и полимерных гелеобразующих систем ГАЛКА® и МЕТКА®. Гели создают в пласте отклоняющие экраны, регулируют фильтрационные потоки, увеличивают добычу нефти, снижают обводненность продукции добывающих скважин.
- Технология увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей чередующимся паротепловым и физико-химическим воздействием нефтевытесняющими композициями НИНКА® на основе ПАВ. Композиции способны генерировать непосредственно в пласте при тепловом воздействии углекислый газ и щелочную буферную систему. В результате снижаются вязкость нефти, межфазное натяжение и набухаемость глин, увеличивается подвижность пластовых флюидов, что приводит к увеличению коэффициента нефтевытеснения.

Главные преимущества: высокая технологическая и экономическая эффективность, экологическая безопасность, применимость в области



Алтунина Любовь Константиновна, заведующая лабораторией коллоидной химии нефти, доктор технических наук, профессор

температур 20–350 °С, в том числе при паротепловом воздействии на пласт.

Технологии прошли широкомасштабные опытно-промышленные испытания на месторождениях России, Вьетнама, Китая, Омана и Германии. В России ежегодно нефтяными компаниями «Лукойл» и «Роснефть» производится обработка 160–200 скважин. За последние 5 лет за счет этих технологий дополнительно добыто более 3 млн. тонн нефти. организо-

вано промышленное производство композиций в России и Китае.

- Дополнительная добыча нефти составляет от 400 до 10 000 тонн нефти на одну обработку скважины (в среднем – 1–3 тыс. тонн на 1 скв./обработку).
- Необходимое количество композиций на 1 обработку скважины – 20–300 тонн.
- Все используемые реагенты – доступные продукты многотоннажного промышленного производства. Срок окупаемости затрат – 5–10 месяцев.

Технологии защищены более 30 патентами России, получены патенты в Китае и во Вьетнаме, технологии в промышленности используются по лицензионным договорам.

Коммерческое предложение: лицензионное соглашение, хозяйственные договоры ■



Козлов Владимир Валерьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник



КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЕРПЕНТИНИТОВЫХ ОТХОДОВ ГОК «ТУВААСБЕСТ»



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов Сибирского отделения Российской академии наук
667007 Республика Тыва, г. Кызыл, ул. Интернациональная, д. 117 А

Манзырыкчы Херелмаа Борисовна

заведующая сектором физико-химических исследований
тел. +7-996-338-4879, herelka_geotom@mail.ru



Манзырыкчы Херелмаа Борисовна, заведующая сектором физико-химических исследований

Техногенные серпентинитовые отходы хорошо подвергаются гидрохимической переработке с извлечением ценных дополнительных продуктов, их можно использовать и в простом виде как источник кремнеземсодержащего сырья в строительной промышленности.

В Тувинском институте комплексного освоения природных ресурсов СО РАН разработана и опробована в опытно-промышленном масштабе технологическая схема комплексной переработки серпентинитовых отходов ГОК «Туваасбест» с извлечением оксидов магния и кремния.

Основной стадией гидрохимической переработки серпентинитов является предварительное механоактивирование исходного сырья и разложение его раствором серной кислоты (20–25%) при температуре 100 °С в течение 3 ч. Серная кислота (высококигроскопическое вещество) по отношению к серпентиниту является весьма эффективным вскрывающим реагентом, отщепляющим воду из его кристаллической решетки (12%). После кислотного разложения раствор, содержащий Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , подвергается селективному осаждению с выделением продук-

тов комплексной переработки серпентинитовых отходов. Параметры осаждения: pH = 8–9, перемешивание и подогрев до 60–80 °С в течение 1 ч.

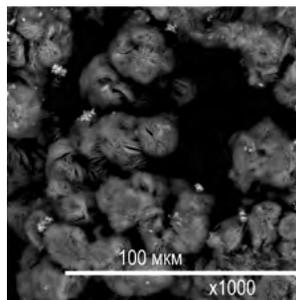
Получен магниевый продукт (MgO), качество которого соответствует ГОСТу 1216–87 «Порошки магниезальные каустические». По результатам данных исследований отходы ГОК «Туваасбест» могут быть рассмотрены как новый сырьевой источник для получения магниезальных вяжущих и композиционных материалов. Выделен аморфный диоксид кремния (SiO_2), который можно использовать как сырье в производстве пеностекла, а также как добавка полифункционального действия в производстве цементов ■



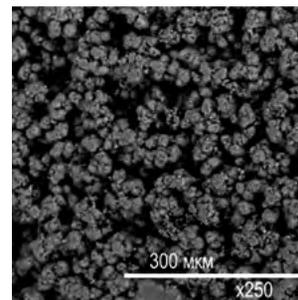
1



2



3



1. Опытно-промышленная установка для гидрохимической переработки сырья
2. Образцы-цилиндры оксида магния
3. Микрофотография порошка оксида магния

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ КОНТУРОВ В МАССИВЕ ТРЕЩИНОВАТЫХ СКАЛЬНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД



Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет» Институт горного дела геологии и геотехнологий 660025, г. Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 95

Андриевский Александр Порфирович

профессор кафедры подземных горных работ Института горного дела, геологии и геотехнологии, доктор технических наук
тел. +7-913-583-80-07, aapkern@mail.ru



Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН 660036 г. Красноярск, Академгородок, 50/24

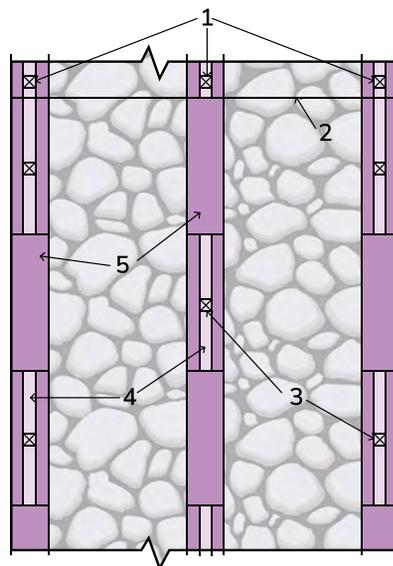
Зуев Алексей Евгеньевич

ведущий инженер лаборатории минеральных ресурсов
тел. +7-929-333-1489, alex_corp85@mail.ru

оградить небольшой участок минеральной залежи с целью добычи из него полезных компонентов.

Целью предлагаемого изобретения является снижение себестоимости, повышение надежности и эффективности создаваемого водонепроницаемого экрана в трещиноватых скальных горных породах, позволяющего оградить эксплуатируемый участок от проникновения водных рассолов, находящихся как под большим давлением, так и безнапорных — в агрессивных и неагрессивных средах.

СХЕМА РАСПОЛОЖЕНИЯ СКВАЖИН



1 — запирающий заряд, 2 — граница формируемого экрана, 3 — электронный взрыватель, 4 — взрывчатое вещество, 5 — промежутки, заполняемые тампонируемым материалом.

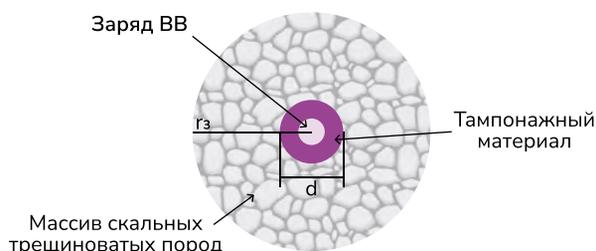
Изобретение относится к горной и горнохимической промышленности и может быть использовано для ограждения и охраны трещиноватого скального горного массива от притоков воды в выработанное пространство, а также

Повышение надежности достигается за счет того, что при взрыве заряда радиусом (при центральном инициировании) за зоной смятия (радиусом) образуется минимальная для данных условий зона трещин в виде сферы, заполняемой тампонажным материалом (R). Таким образом создается дополнительный экран высокой прочности (поскольку прочность подобных поверхностей определяется по пределу прочности на сжатие), препятствующий проникновению рассолов за его пределы (предохраняют зону смятия). В высоконапорных средах с целью повышения срока службы и исключения выдавливания сформированного экрана оставшиеся пустоты (скважины, шпур) заполняются твердеющей смесью.

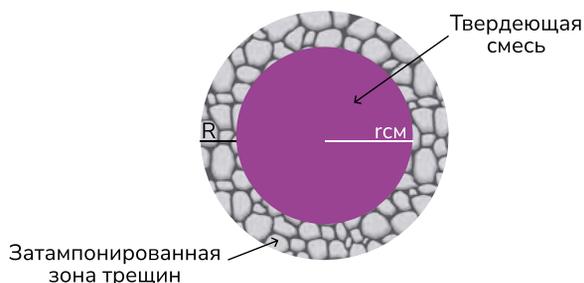
Таким образом, предлагаемый способ имеет следующие преимущества:

- позволяет сформировать прочный водонепроницаемый экран в скальных обводненных горных породах за счет образующейся зоны смятия;
- позволяет сформировать дополнительный затампонируемый экран в зоне трещин в виде сферы, препятствующий проникновению рассолов к зоне смятия;
- позволяет получить оптимальное количество скважин или шпуров для конкретных горно-геологических и горнотехнических условий;
- позволяет учесть мощность применяемого ВВ, диаметр скважин или шпуров, в которых формируется заряд, и прочностные характеристики массива;
- позволяет определить длину заряда и промежутка с тампонирующим материалом для конкретных горно-геологических и горнотехнических условий, а также объем тампонажного материала и, в зависимости от этого, размер образующейся зоны смятия;
- позволяет сформировать как зону смятия, так и затампонирующую минимальную для данных условий зону трещин в виде полусферы, препятствующую проникновению рассолов за ее пределы (предохраняющую зону смятия) ■

СХЕМА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ЭКРАНОВ



а



б

а) Подготовленный массив
б) Сформированная скважина после проведения взрывотампонажа.



Патент RU № 2531410. Способ формирования водонепроницаемого экрана в трещиноватых обводненных горных массивах с использованием тампонажа / Андриевский А. П., Зуев А. Е. Опубл. 20.10.2014 бюл. № 29.

ТЕХНОЛОГИЯ ВОСХОДЯЩЕГО КАПИЛЛЯРНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРИ СОЗДАНИИ ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ



Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН 660036 г. Красноярск, Академгородок, 50/24



Михайлов
Александр Геннадьевич,
главный научный
сотрудник

Михайлов Александр Геннадьевич

заведующий лабораторией минеральных ресурсов, главный научный сотрудник, доктор технических наук
тел. +7-906-912-2452, mag@icct.ru

Вашлаев Иван Иванович

научный сотрудник, кандидат технических наук
тел. +7-923-292-4963, vash49@gmail.com

Харитоновна Маргарита Юрьевна

старший научный сотрудник, кандидат технических наук
тел. +7-905-996-7539, ritau@icct.ru

Новая технология восходящего капиллярного извлечения полезных компонентов в рамках новой парадигмы «выращивания месторождений» включает полный цикл последовательно-сти процессов:

- скважинной подачи растворов с поверхности в нижнюю часть массива;
- распространения выщелачивающих растворов по массиву;

- подъема по капиллярам массива на поверхность;
- сбора продукционного раствора по спланированным на поверхности уклонам;
- подачи продукционного раствора на извлечение из него полезных компонентов либо корректировки состава раствора и повторной подачи в массив.

Движение раствора снизу вверх по капиллярам массива обусловлено природным механизмом движения флюидов в недрах, а кинетика имеет внешний контроль посредством поддержания уровня в подающей скважине. Технология позволяет извлекать полезные компоненты из массивов как природного, так и техногенного происхождения. Капиллярное восходящее движение раствора обеспечивает максимально полный и постоянный контакт выщелачивающего реагента с материалом массива при прохождении по капиллярам и гарантирует извлечение и перенос полезного компонента в составе продукционного раствора на поверхность. Формирование проводят в массиве на месте залегания природными геологическими процессами. Наибольшие значения концентрации веществ имеет слой на поверхности.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ВОСХОДЯЩИМ КАПИЛЛЯРНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ

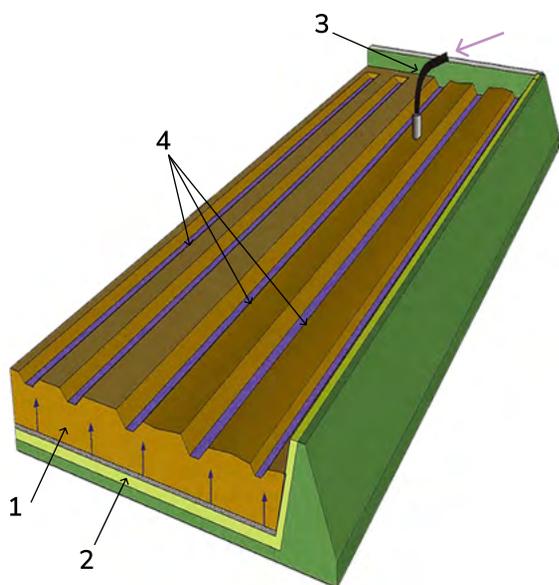
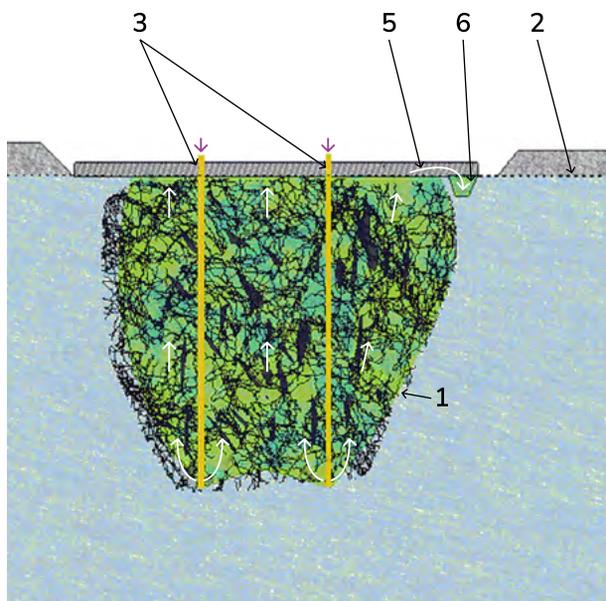


Схема геотехнологической разработки месторождения: 1 — зона оруденения, 2 — уровень подземных вод, 3 — скважина подачи раствора, 4 — уровень заполнения, 5 — гигроскопический поверхностный слой, 6 — зумпф приема продукционного раствора



Технология инфильтрационного извлечения полезных компонентов из хвостов обогащения с использованием гигроскопического слоя: 1 — массив; 2 — дренажное основание; 3 — геохимический барьер; 4 — уровень заполнения; 5 — гигроскопический слой; 6 — подача растворов и поддержание уровня

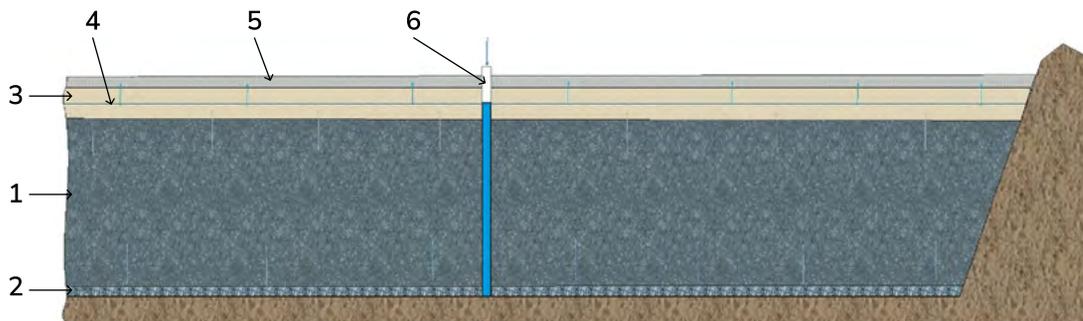


Схема извлечения полезных компонентов из отходов обогащения, 1 — массив, 2 — гидроизолированное основание, 3 — место подачи растворов в массив и поддержание уровня заполнения, 4 — каналы сбора продукционного раствора.



Маркосян
Светлана Мушеговна,
научный сотрудник,
кандидат технических
наук



Суворова
Ольга Николаевна,
ведущий технолог

Экспериментально обоснованы процессы формирования новых рудных тел и предложены варианты технологических решений.

Изучение процесса восходящего массопереноса с формированием поверхностных зон концентрации и перераспределения соединений на месте залегания позволяет обосновать технологические основы более полного и экологически безопасного извлечения полезных компонентов из недр.

При этом установлено распределение металлов по минеральным фазам для различных толщин фильтрующего слоя массива горных пород и различных барьерных свойств в зонах концентрирования. Выявлена корреляция степени перехода компонентов в раствор от толщины фильтрующего слоя. Наличие водорастворимых форм металлов в процессе эксперимента позволяет говорить о потенциальной возможности извлечения по рассмотренным технологическим схемам с целью создания принципиально новых подходов к получению полезных компонентов из недр на месте залегания, минуя обогатительные переделы в специальных цехах.

Предлагаемое направление позволяет радикально повысить ресурсную базу страны за счет вовлечения в рентабельную разработку малых месторождений (рудопроявлений) и отходов обогатительного и металлургического производств. Такой подход экономически эффективен и экологически безопасен, поскольку применяет водную основу растворов и использует природные геологические процессы.

Для технологических основ экспериментально установлены основные факторы, влияющие на проведение формирующих процессов перераспределения и концентрирования соединений полезных компонентов на примере использования водорастворимых сульфатов цветных метал-

лов. Для применения испарительного барьера экспериментально оценены кинетика растворов в массиве, скорость испарения растворов в зоне аэрации массива и получена их количественная взаимосвязь. Важными факторами являются продолжительность процесса, температура массива, температура и влажность атмосферного воздуха. На поверхности испарительного барьера в верхней корке содержание водорастворимых солей цветных металлов превышает в среднем от 2 до 5 раз. Осаждение происходит по всей зоне аэрации с линейным снижением содержания от зеркала обводненности к поверхности массива. Такое распределение характерно для комплексных и однородных растворов. В зоне аэрации при капиллярном движении явно выраженного селективного осаждения солей из комплексных растворов не отмечено.

Разработка поддержана патентами:

Патент РФ на изобретение № 2395683
Регистрация от 06.07.2009 г.

Патент РФ на изобретение № 2402620
Регистрация от 25.03.2009 г.

К сведению о патентах:

1. Патент № 2395683. МПК В21В43/28 (2006.01). Способ геотехнологической разработки месторождений. Михайлов А. Г., Вашлаев И. И., Вишневский П. С. Заявка № 20099125881. Заявлено., Опубл. 27.07.2010. Бюл. № 21
2. Патент № 2402620. МПК В21В 43/28 (2006.01). Способ извлечения полезных компонентов из хвостов обогащения. Михайлов А. Г., Вашлаев И. И. Заявка № 200911093/02. Заявлено 25.03.2009 г. Опубл. 27.10.2010. Бюл. № 30 ■

МЕМБРАННО-СОРБЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ОДНОВРЕМЕННОЙ ЕГО ОСУШКОЙ



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4/1

Фомин Василий Михайлович

научный руководитель, доктор физико-математических наук, профессор, академик РАН
тел. 8 (383) 330-8534, fomin@itam.nsc.ru

Верещагин Антон Сергеевич

старший научный сотрудник, кандидат физико-математических наук
e-mail: vereshchag@itam.nsc.ru

Казанин Иван Викторович

научный сотрудник, кандидат физико-математических наук
e-mail: kazaniniv@gmail.com

Зиновьев Виталий Николаевич

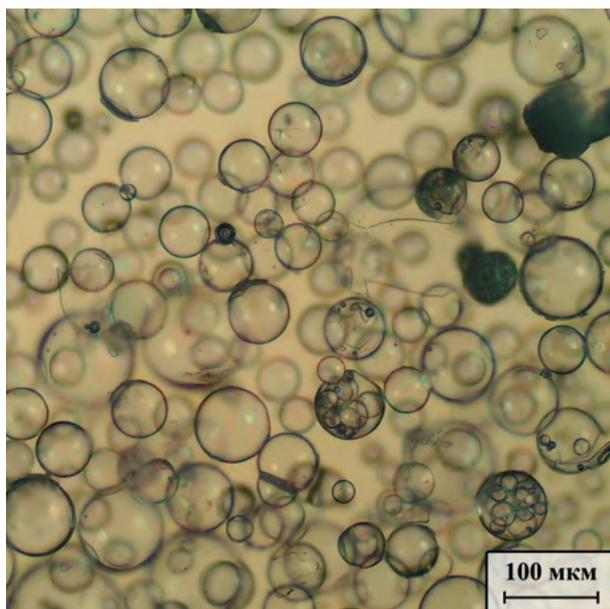
старший научный сотрудник, кандидат физико-математических наук
e-mail: zinoviev@itam.nsc.ru

Практически единственным источником гелия является природный газ, выделение гелия из которого проводится преимущественно по криогенной технологии, предложенной академиком П. Л. Капицей в 1930-е годы. Она является дорогой, материало- и энергоемкой и эффективна только при переработке больших объемов сырья. Альтернативные технологии — мембранная и адсорбционная — практически не применяются в промышленных установках, поскольку не могут

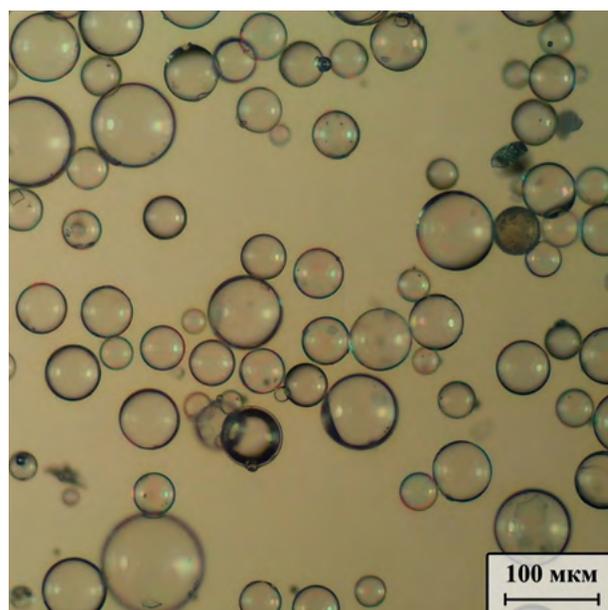
обеспечить необходимую производительность. Из открытых источников известно, что впервые на Чаяндинском месторождении применена мембранная технология выделения гелия. К ее недостаткам относится проблема механической прочности и целостности мембран со значительной поверхностью, а сорбционный метод обогащения с применением существующих сорбентов (поглощающих все компоненты смеси, кроме гелия) экономически оправдан только для очистки газов с высоким содержанием гелия и при концентрациях гелия менее 0.5–1% требует аппаратов очень большого размера. Адсорбционные методы, как правило, используют для доочистки гелия от примесей путем удержания сопутствующих газов. В настоящее время не известны сорбенты, эффективно поглощающие только гелий из газовых смесей, а предложенные для этих целей микропористые материалы весьма несовершенны. Мембранные технологии развиваются довольно динамично, но используются в основном для создания гелий-концентрата с целью даль-



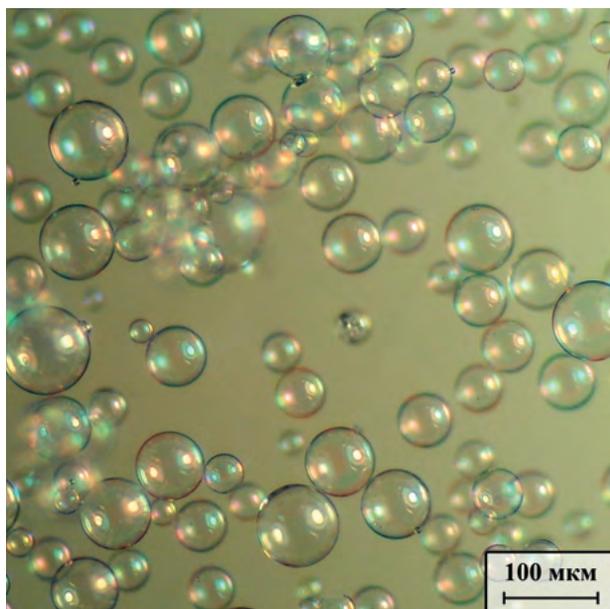
1



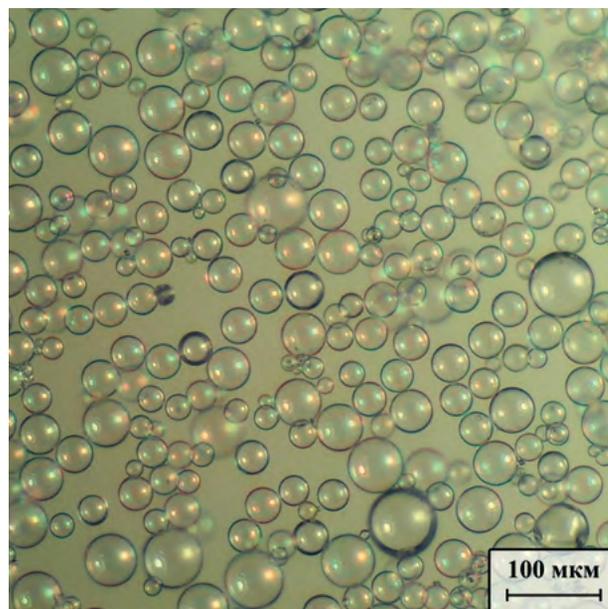
2



3



4



5

нейшей закачки в гелий-хранилища. В России лидером в этой области является фирма «Грасис», однако в нашей стране не выпускают конкурентно способные мембранные элементы (модули).

Предлагаемый пионерский подход в создании материалов, селективно поглощающих гелий, совмещает одновременно мембранную и сорбционную технологии. В качестве мембранных элементов используются полые стеклянные микросферы. Размеры частиц позволяют создать большую поверхность массообмена, а сфериче-

ская форма обеспечивает высокую гидростатическую прочность. В качестве проникаемого для гелия компонента композитного сорбента ис-

1. Рабочее совещание

2, 3. Фотографии кремнеземных микросфер

4. Фотография микросфер типа МС-В-1Л

5. Фотография микросфер типа МС-ВП-А9 5 гр

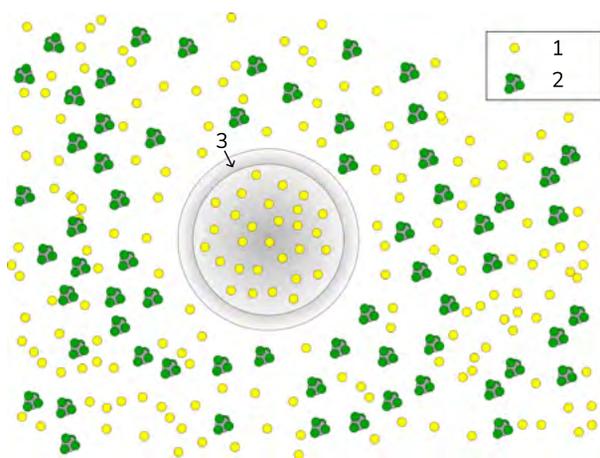
пользуются синтетические стеклянные микросферы, а связующим материалом служит гидроксид алюминия — псевдобемит. Гранулирование микросфер в цилиндрические гранулы из псевдобемита позволяет решить сразу несколько задач: во-первых, добиться оптимального размера гранул для засыпки в промышленный адсорбер, во-вторых, позволяет реализовать одновременно с удержанием гелия удаление паров воды из газовой смеси.

Учитывая то, что стенка микросферы фактически непроницаема для других газов, таким образом можно добиться высокой степени извлечения и высокой концентрации продукционного газа даже для смесей с низким содержанием гелия.

Технико-экономические преимущества мембранно-сорбционной технологии заключаются в том, что условия процесса близкие к тем, что реализуются на месторождениях. Налицо низкая энерго- и капиталоемкость процесса (особенно для смесей с низким содержанием гелия), возможность встраивания метода в имеющиеся процессы выделения гелия из природного газа, высокая гидростатическая прочность микросфер к большим давлениям, возможна одновременная осушка исходной смеси газов, большие значения коэффициента обогащения.

Инновационные аспекты:

- низкая энерго- и капиталоемкость процесса по сравнению с криогенной технологией;
- возможность встраивания технологии в существующий процесс извлечения гелия из природного газа;
- высокая гидростатическая прочность микросфер к большим давлениям;
- получение гелиевого концентрата с содержанием гелия до 98% (содержание гелия зависит от параметров используемых компрессоров);
- использование композитного сорбента обеспечивает осуществление одновременного процесса извлечения гелия и осушки природного газа;
- технология устойчива к загрязненным потокам.



6



7

Текущая стадия развития.

Изготовлена пилотная крупномасштабная установка извлечения гелия из природного газа (объем реактора 0,4 м³, объем баллонов 800 литров, рабочее давление 10 МПа) и идёт подготовка к апробации технологии совместно с Институтом проблем нефти и газа СО РАН (Якутск), АК «Алроса» и ООО «Гелий24».

Разработчики технологии ищут инвесторов для осуществления дальнейшего развития метода, разработки и внедрения в технологический процесс подготовки природного газа на реальных месторождениях ■

6. Принцип выделения гелия из природного газа с помощью микросфер (1 – гелий, 2 – метан, 3 – оболочка микросферы)

7. Композитный сорбент на основе кремнезёмных микросфер

ГЛИФОСАТ: ПЕРСПЕКТИВЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА В РОССИИ



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
630090, г. Новосибирск,
пр-т Академика Лаврентьева, 5

Ющенко Дмитрий Юрьевич

младший научный сотрудник, кандидат химических наук
тел. 8(383) 326-94-84, dyy@catalysis.ru

Хлебникова Татьяна Борисовна

ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук
тел. 8(383) 326-95-58, khleb@catalysis.ru

Пай Зинаида Петровна

главный научный сотрудник, доктор технических наук
тел. 8(383) 326-95-67, +7-913-954-9455, zpai@catalysis.ru

**Проведена оценка
востребованности
и возможности
организации производства
N-(фосфонометил)-глицина
(глифосата), основываясь
на сырье, производимом
в РФ, а также отечественных
технологиях, предложенных
Институтом катализа
им. Г. К. Борескова СО РАН.**

Более полувека назад, в 1970-м году, компания «Monsanto®» показала, что N-(фосфонометил)-глицин, более известный как глифосат, обладает уникальной гербицидной активностью. Затем на рынке появился глифосат-содержащий гербицид под торговым названием «Roundup®», и спрос на него постоянно увеличивался. В целом по своей значимости открытие гербицидной активности глифосата сопоставимо с открытием антибактериальной активности пенициллина. Позже, в 2000-м году, истёк срок действия патента «Monsanto» на молекулу глифосата, и на рынке появилось множество аналогов препарата «Roundup®», действующим веществом которых также являлся и является глифосат [1].



Реактор получения глифосата

В настоящее время в РФ глифосат-содержащие препараты находят применение в агропромышленном комплексе (обработка посевных площадей стратегически важных культур, таких как пшеница, соя, кукуруза и т.д.), а также для обработки железнодорожных путей, аэродромов, космодромов и т.п. с целью недопущения появления растительности. По оценке академика Салиса Добаевича Каракотова, данной им в интервью для журнала «Химические средства защиты растений» (10 марта 2020 года), Россия ежегодно использует 40 тыс. тонн средств защиты растений на основе глифосата на 10–12 млн. гектар посевных площадей. Последнее эквивалентно 7,5 млрд. рублей только лишь для одной из востребованных областей. При этом следует отметить, что по оценке Российского института потребительских испытаний в РФ вся обработка посевных площадей глифосат-содержащими препаратами составляет лишь 15% от необходимого количества. Поэтому востребованность в глифосат-содержащих препаратах и их действующем веществе – глифосате (N-(фосфометил)-глицине) – остаётся безусловной. С другой стороны, следует отметить, что по данным портала «AgriBusiness Global» с августа 2020 года и по настоящее время цена на

самый доступный глифосат, производимый в КНР выросла с 3 до более 9 долларов за килограмм, т.е. более чем в три раза. Однако, несмотря на это, к настоящему времени действующее производство глифосата в РФ отсутствует. Последнее находится в прямой связи как с отсутствием привлечения отечественных технологий для организации полного цикла получения глифосата, так и с частичным отсутствием необходимого отечественного сырья.

Анализ мировых тенденций по производству глифосата показывает, что наиболее экономически и экологически привлекательным методом является процесс, предполагающий использование в качестве исходного вещества диэтанолamina (ДЭА) [2]. Диэтанолamin в РФ является продуктом крупнотоннажного синтеза, применяемым в газовой и нефтехимической промышленности для абсорбционной очистки природного газа от кислых компонентов (сероводорода и диоксида углерода). Кроме этого, он используется при изготовлении отвердителей и в качестве компонента составов для консервации металлических изделий, входит в составы косметических средств и т.д. Крупнотоннажное производство ДЭА организовано на заводах ООО «Синтез-Ока», а также



2. Образцы малотоннажных продуктов, полученных по технологиям, разработанным в ИК СО РАН

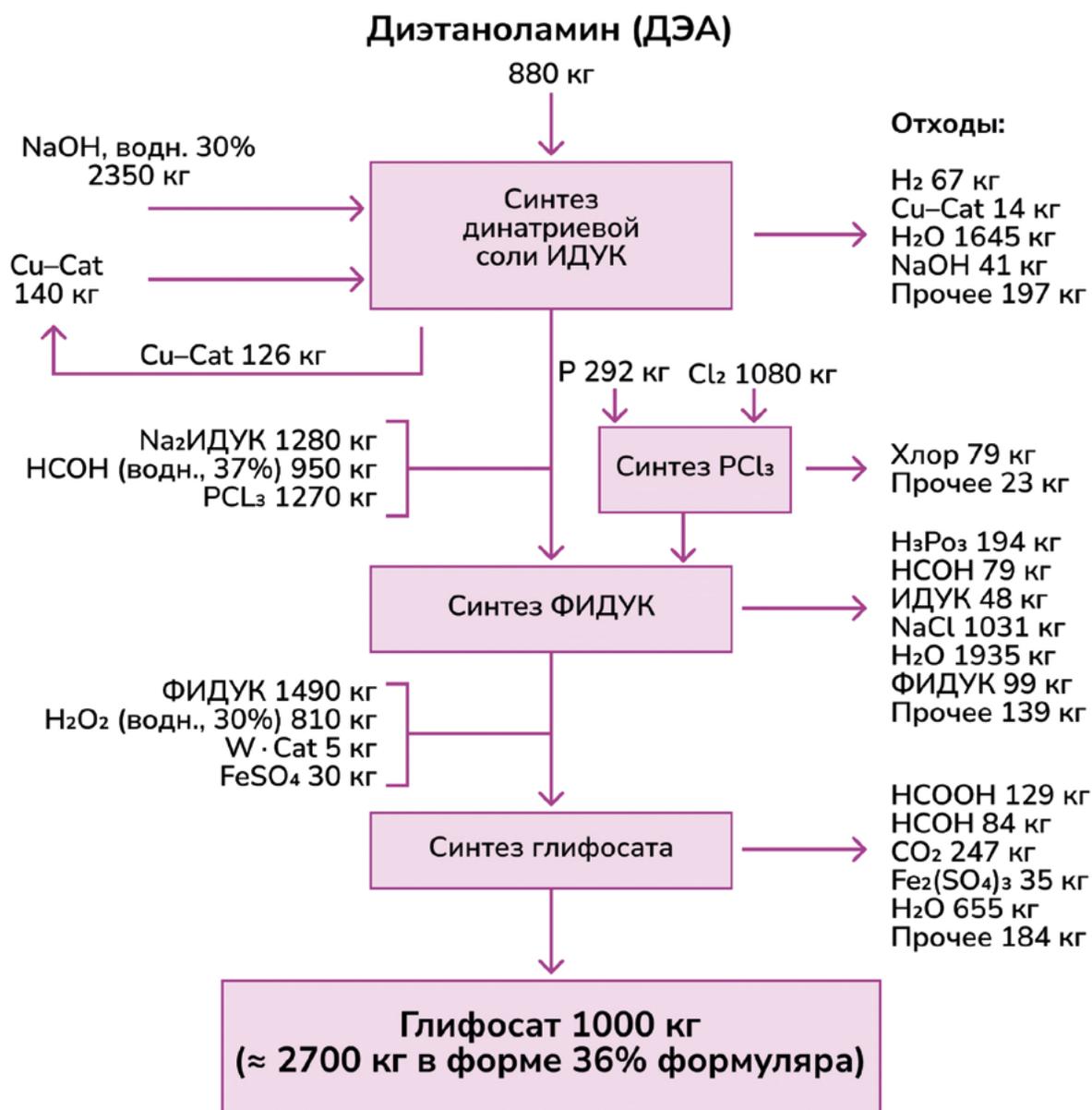
ОАО «Казаньоргсинтез». Поэтому при организации производства глифосата целесообразно рассматривать в качестве исходного вещества именно диэтаноламин.

В качестве основы катализаторов дегидрирования ДЭА обычно используют медь Ренея, приготовленную специальным образом или модифицированную различными добавками. При этом следует отметить, что в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН проводились исследования, направленные на синтез иминодиуксусной кислоты (ИДУК) путем дегидрирования ДЭА.

В результате этих исследований был предложен катализатор, апробированный и показавший свою высокую эффективность для целевой реакции в проточном микроканальном реакторе [3]. Следовательно, ИК СО РАН обладает необходимыми знаниями для дальнейшего масштабирования этого процесса.

Следующая стадия в процессе получения глифосата – это синтез ФИДУК, представляющий собой реакцию фосфонометилирования диэтанолового натрия соли ИДУК. К сожалению, на территории РФ в настоящее время отсутствует

СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИФОСАТА ИСХОДЯ ИЗ ДЭА И РЕАЛИЗУЕМАЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ



СОПОСТАВЛЕНИЕ НАЛИЧИЯ ОСНОВНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОЛОГИЙ В РФ
ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИФОСАТА

№	Стадия	Сырьё	Катализатор	Производитель	Научный задел
1	Синтез динатриевой соли ИДУК (дегидрирование ДЭА)	ДЭА	Cu-Ni/ZrO ₂ (ИК СО РАН)	ОАО «Казань-оргсинтез» ООО «Синтез Ока»	RU2452565 ¹
2	Синтез ФИДУК (фосфонометилирование)	Na ₂ -ИДУК	Не требуется	Стадия дегидрирования ДЭА	ИК СО РАН ²
		PCl ₃ /H ₃ PO ₃		Отсутствует	
		"Формальдегид/параформ"		ПАО «Метафракс»	
3	Синтез глифосата (окисление ФИДУК)	ФИДУК	WP катализатор (ИК СО РАН)	Синтез на стадии фосфометилирования	RU2618629 ¹

действующее производство фосфора (III), что является серьёзной проблемой при организации получения глифосата по полному циклу. Тем не менее, несмотря на это, в ИК СО РАН были выполнены исследования, позволившие определить ключевые факторы, влияющие на выход ФИДУК в реакции фосфонометилирования динатриевой соли ИДУК при использовании фосфора (III) как в форме PCl₃, так и H₃PO₃. Другой необходимый компонент для этой реакции – формальдегид/параформ – производится на установке ПАО «Метафракс» в г. Пермь.

Каталитическое окисление ФИДУК до глифосата является наиболее сложной стадией, определяющей качество, а также закладывающей конкурентные преимущества всей технологии получения глифосата. В настоящее время имеются данные о том, что среди процессов жидкофазного окисления ФИДУК до глифосата наиболее распространен способ, основанный на использовании в качестве катализаторов вольфрамата натрия и сульфата железа (II). При этом на одну тонну целевого глифосата образуется 35 кг сульфата железа (III), а также расходуется 2,7 кг вольфрама в форме вольфрамата натрия (приведена масса именно т.н. «чистого» вольфрама для сравнения) [2].

Ранее в ИК СО РАН были проведены фундаментальные исследования, направленные на синтез глифосата путём жидкофазного окисления ФИДУК пероксидом водорода, и предложены катализаторы нового поколения (WP катализаторы), позволяющие сократить общее количество используемого вольфрама до 0,8 кг (вместо 2,7 кг для реализуемых в промышленности методов, см. выше), а также полностью отказаться от применения любых вспомогательных катализаторов, в том числе железосодержащих. Также были выполнены фундаментальные исследования основных кинетических закономерностей этого процесса [4], и сформирован необходимый задел для масштабирования процесса окисления ФИДУК до глифосата. Последнее позволит полностью избежать необходимости утилизации солей металлов. Предлагаемое решение, в сравнении с известными аналогами, даст возможность не только снизить количество образующихся отходов на завершающей стадии (последнее приводит к улучшению качества продукта), но и в перспективе решать задачи по утилизации сточных вод и минерализации получающихся органических соединений [5].

Таким образом, можно отметить, что в нашей стране именно ИК СО РАН обладает необходимыми знаниями и компетенциями для масшта-

бирования и организации производства глифосата.

Следовательно, к настоящему времени в РФ созданы практически все необходимые предпосылки для организации собственного производства глифосата, имеется практически всё необходимое сырьё, а также результаты фундаментальных исследований, готовые для дальнейшего масштабирования. При этом следует отметить, что именно отсутствие действующего производства в РФ соединений трёхвалентного фосфора (хлорид фосфора (III), фосфористая кислота) является серьёзной преградой, ограничивающей организацию производства глифосата. Решение этой проблемы позволит организовать производства глифосата, основываясь как на отечественном сырье, так и на отечественных технологиях ■

Список литературы

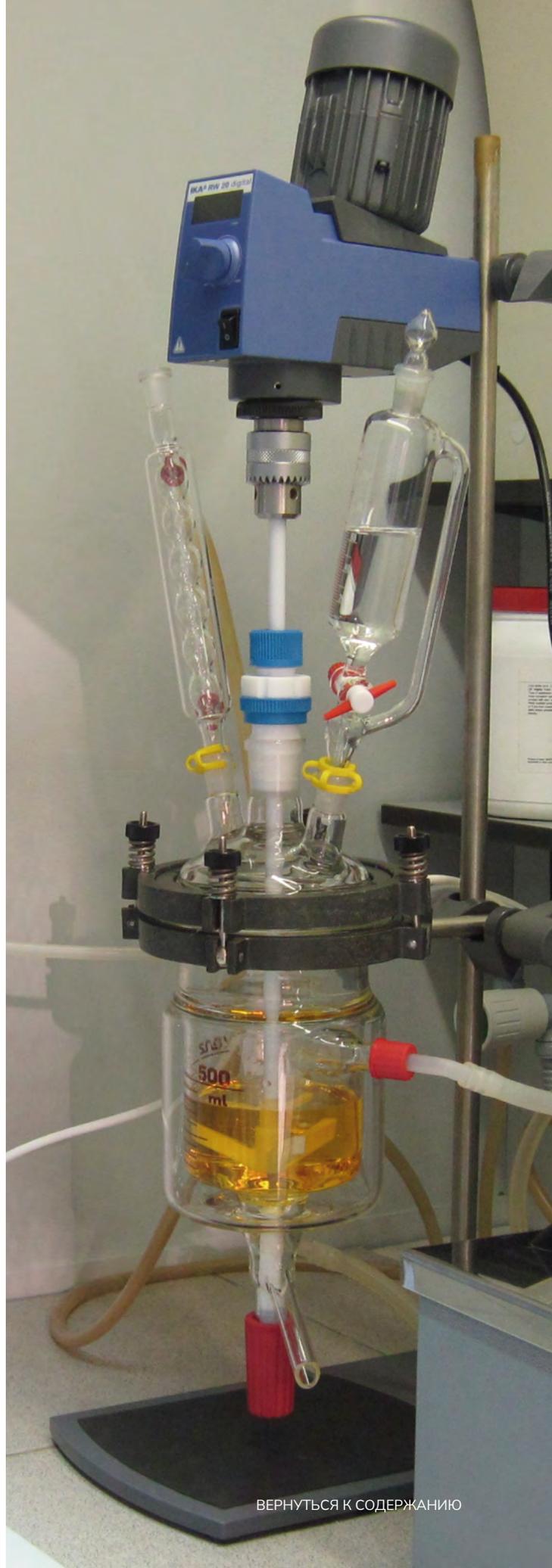
[1] Ющенко Д. Ю., Хлебникова Т. Б., Пай З. П., Бухтияров В. И. Глифосат: Способы Получения // Кинетика И Катализ. — 2021. — V. 62. — № .3. — P. 283–295. doi: 10.31857/s0453881121030126

[2] Tian J., Shi H., Li X., Yin Y., Chen L. Coupling mass balance analysis and multi-criteria ranking to assess the commercial-scale synthetic alternatives: a case study on glyphosate // Green Chem. — 2012. — V. 14. — № .7. — P. 1990. doi: 10.1039/c2gc35349k

[3] Андреев Д. В., Грибовский А. С., Приходько С. А., Адонин Н. Ю., Макаршин Л. Л., Пай З. П., Пармон В. Н. Катализатор, способ его приготовления и способ получения динатриевой соли иминодиуксусной кислоты / Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. — Патент № R2452565. — 2012. — С. 10.

[4] Yushchenko D. Y., Pai Z. P., Khlebnikova T. B. Kinetics of N-Phosphonomethyl Iminodiacetic Acid Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide Under the Phase-Transfer Conditions // Catal. Letters. — 2021. -. published online 18 September 2021. — doi: 10.1007/s10562-021-03798-z

[5] Пай З. П., Ющенко Д. Ю., Хлебникова Т. Б., Пармон В. Н. Способ получения N-(фосфонометил)-глицина / Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. — Патент № RU2618629. — 2016. — С. 14.



4

Определение показателей веществ и материалов природного и техногенного происхождения

96

Коллекция стандартных образцов
природных и техногенных сред для
геоанализа

101

Определение показателей
взрываемости пылегазовых смесей

КОЛЛЕКЦИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД ДЛЯ ГЕОАНАЛИЗА



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии
им. А. П. Виноградова Сибирского
отделения Российской Академии
Наук
664033, г. Иркутск,
ул. Фаворского, д. 1 «А»

Перепелов Александр Борисович

директор, доктор геолого-минералогических наук

Шабанова Елена Владимировна

руководитель группы атомно-эмиссионных методов
анализа и стандартных образцов,
доктор физико-математических наук
тел. 8 (395) 242-5837, +7-964-655-4339, shev@igc.irk.ru

Васильева Ирина Евгеньевна

главный научный сотрудник, доктор технических наук
тел. 8 (395) 242-5837, +7-964-655-4339, vasira@igc.irk.ru

Определение химического состава природных и измененных под действием техногенеза веществ является основой большинства исследований, выполняемых в науках о Земле и жизни (геология, геохимия, океанология, агрохимия, ботаника, биохимия, фармакология и т.д.), а также в производственных областях (экологический мониторинг, поиски полезных ископаемых, производство продуктов питания и лекарств, переработка сырья и отходов и т.д.). Достоверные, сопоставимые между собой результаты разных аналитических методов необходимы, чтобы надёжно охарактеризовать изучаемые объекты и преобразование вещества в природных и технологических процессах. Получение такой информации требует значительных финансовых затрат. Несопоставимые данные снижают результативность научных ис-



Коллекция + ГСО

следований и технологических решений, поэтому продолжается развитие общего подхода к оценке качества химического анализа и его пригодности для решения конкретных практических задач. Общепризнанным инструментом обеспечения надёжности химических измерений являются сертифицированные стандартные образцы (ССО) состава веществ и материалов.

Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения РАН более 45 лет занимается созданием сертифицированных матричных многоэлементных стандартных образцов состава природных и техногенных сред для обеспече-

ния единства измерений в геоанализе. Меняются поколения разработчиков и законодательная база России, но с годами актуальность темы не снижается, а прикладное значение разработок только возрастает. Эти исследования позволили рассматривать наши разработки не только с утилитарной стороны, как это сделано в нормативных документах российской и международной законодательной метрологии (Федеральный закон № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ISO Guide 35 «Reference materials – general and statistical principles of certification»), но также сформировать понятие «стандартный образец» с научной точки зрения.

Стандартный образец (СО) – это материальная модель какого-либо вещества (в пространстве и времени), состав и свойства которого исследованы по определенным алгоритмам и подробно описаны в соответствующем документе (сертификате) опорными характеристиками с указанием их неопределенности (погрешности) и метрологической прослеживаемости. В качестве достоверной модели СО должен обладать свойствами устойчивости (неизменяемость вещества в конкретном периоде времени – стабильность) и полноты (максимальная характеристизация основного и примесного минерального, элементного, изотопного и гранулометрического составов, а также размерности и состава отдельных фаз). В этом случае выполняется условие состоятельности информации о характеристиках СО, и демонстрируется способность существующих аналитических методов (в их генеральной совокупности) адекватно отражать действительность.

Вещество СО – это мелкодисперсный порошок, полученный путем измельчения и гомогенизации твердого материала различного состава и происхождения. В материале СО сертифицированы (аттестованы) массовые доли химических элементов и компонентов, включая макро-, микро- и ультрамикро- (следовые) содержания. Созданная коллекция многоэлементных образцов включает государственные стандартные образцы (ГСО) и стандартные образцы предприятия (СОП); регулярно пополняется новыми образцами различного состава и генезиса. Эта коллекция ССО используется для сертификации методов измерений, применяемых при определении состава природных и искусственных объектов; контроля точности (точности и достоверности) результатов химических, физических и физико-химических методов лабораторного анализа веществ и материалов, а также профессионального тестирования лабораторий.

Свидетельства об утверждении типа стандартных образцов



1. СО состав элодеи канадской (ЭК-1)
2. СО состава сланца черного (СЧС-1)



4. СО состава донного ила озера Байкал (БИЛ-1)
5. СО горной породы «Трапп» (СТ-2А)



6. СО состава золы уноса угля КАТЭКа (ЗУК-2)
7. СО состава концентрата вольфрамито-юбнеритового (твердосплавного) марки КВГ (Т)

Номенклатура коллекции сертифицированных материалов природных и техногенных сред Института геохимии СО РАН весьма разнообразна (таблица). Природный кластер коллекции представлен магматическими, метаморфическими и осадочными породами, озёрными донными осадками и речными рыхлыми отложениями, биологическими веществами растительного и животного происхождения (фотография коллекции, свидетельства на ГСО разных типов). Состав магматических пород варьирует от ультраосновных до кислых. Современные осадочные породы представлены отложениями озера Байкал, терригенным речным илом и континентальными рыхлыми отложениями. Образцы биоты включают наземные и водные растения, а также мышечную ткань байкальского окуня. Техногенные среды коллекции представлены золой энергетических углей различного состава и извлеченными из них фракциями микросфер, золотосодержащими рудами, продуктами переработки золотосодержащих и вольфрамовых руд. Сертифицированные стандартные образцы из коллекции ИГХ СО РАН представлены в федеральном информационном фонде «Аршин» и международных электронных базах данных GeoRem и COMAR. Более 70% коллекции по типу материала, числу и/или уровню аттестованных содержаний элементов не имеет аналогов в России и за рубежом, обеспечивая национальную независимость РФ в аналитических исследованиях.

ССО являются обязательными звеньями в цепи аналитических процедур согласно требованиям, ISO/IEC 17025 и ISO 15189, чтобы обеспечить по-

лучение достоверных результатов и контроль качества результатов в технологиях химического анализа. Образцы применяют для градуировки методик химического, физического и физико-химического анализа и контроля правильности результатов, для оценки возможности применения (верификации) существующих методов для новых объектов анализа, аттестации новых методик анализа, профессионального тестирования квалификации аналитиков и лабораторий. СО включены в системы управления качеством для достижения взаимного признания оценок качества и компетентности лабораторий России и других стран.

Практический интерес в коллекции ССО заключается в её использовании в испытательных аналитических центрах и исследовательских лабораториях, выполняющих работы для Министерства природных ресурсов, Министерства сельского хозяйства, Министерства науки и высшего образования, Министерства промышленности и торговли.

Запрос на индустриальное партнерство. В ближайших планах ИГХ СО РАН – разработка комплекта универсальных СО почв с разной степенью техногенной нагрузки, которые можно будет использовать как в агрохимии для оценки плодородия почв, так и в геоэкологических исследованиях при мониторинге степени загрязнения, для сравнения и выбора наиболее эффективных способов рекультивации. Участие в межлабораторной аттестации СО почв заинтересованных аналитиков из различных организаций приветствуется ■



Государственный стандартный образец			Количество компонентов	
Название	Индекс	№ по Реестру РФ	аттестованы	рекомендованы
Магматические породы				
Дунит	СДУ-1	4233-88	20	6
Трапп	СТ-1А	519-84П	48	16
Трапп	СТ-2А	8671-2005	47	11
Габбро эссекситовое	СГД-1А*	521-84П	35	17
Габбро эссекситовое	СГД-2А	8670-2005	50	7
Кварцевый диорит	СКД-1	6103-91	41	20
Святоносит	ССВ-1	6104-91	38	21
Альбитизированный гранит	СГ-1А	520-84П	52	11
Щелочной агапитовый гранит	СГ-3	3333-85	47	9
Субщелочной гранит	СГ-4	10135-2012	53	7
Сыннырит	ССн-1	10171-2012	36	20
Метаморфические породы				
Метаморфический сланец	ССЛ-1	3191-85	30	9
Доломитизированный известняк	СИ-2	3193-85	24	11
Полевошпатсодержащий доломит	СИ-3	3192-85	23	8
Сланец черный	СЧС-1	8549-2004	51	12
Сланец черный (руда Сухого Лога)	СЛг-1	8550-2004	43	19
Гранат-биотитовый плагиогнейс	ГБПг-1	8871-2007	51	11
Современные осадки				
Донный ил оз. Байкал	БИЛ-1	7126-94	49	16
Донные отложения оз. Байкал	БИЛ-2	7176-95	30	18
Карбонатный фоновый ил	СГХ-1	3131-85	32	8
Терригенный фоновый ил	СГХ-3	3132-85	35	6
Аномальный ил	СГХ-5	3133-85	36	5
Карбонатно-силикатные рыхлые отложения	СГХМ-1	3483-86	31	9
Алюмосиликатные рыхлые отложения	СГХМ-2	3484-86	30	10
Карбонатно-силикатные рыхлые отложения	СГХМ-3	3485-86	32	9
Алюмосиликатные рыхлые отложения	СГХМ-4	3486-86	34	9
Руды и продукты их переработки				
Золотосодержащая руда	СЗР-2	2738-83	5	-
Золотосодержащая руда	СЗР-3	8815-2006	5	-
Золотосодержащая руда	СЗР-4	8816-2006	5	-

Государственный стандартный образец			Количество компонентов	
Название	Индекс	№ по Реестру РФ	аттестованы	рекомендованы
Флотоконцентрат золотосодержащей руды	СЗК-3	2739-83	5	-
Хвосты флотации золотосодержащей руды	СЗХ-3	2740-83	5	-
Хвосты гравитации золотосодержащей руды	СЗХ-4	2741-83	5	-
Концентрат вольфрамитогюбнеритовый (твердосплавный)ц	КВГ(Т)	11541-2020	10	11
Зола энергетических углей и извлеченные концентраты				
Зола бурого угля КАТЭКа	ЗУК-1	7125-74	46	18
Зола бурого угля Азея	ЗУА-1	7177-95	31	17
Зола уноса угля КАТЭКа (СО КООМЕТ 0093-2010-RU)	ЗУК-2	9237-2008	38	20
Концентрат магнитных ценосфер (СО КООМЕТ 0094-2010-RU)	КМЦ-1	9234-2008	37	16
Концентрат магнитных ценосфер (СО КООМЕТ 0095-2010-RU)	КМЦ-2	9235-2008	39	20
Концентрат магнитных микросфер (СО КООМЕТ 0096-2010-RU)	КММ-1	9236-2008	27	26
Биологические материалы				
Лист березы (СО КООМЕТ 0067-2008-RU)	ЛБ-1	8923-2007	41	22
Травосмесь (СО КООМЕТ 0066-2008-RU)	Тр-1	8922-2007	38	25
Элодея канадская (СО КООМЕТ 0065-2008-RU)	ЭК-1	8921-2007	34	30
Мышечная ткань байкальского окуня (СО КООМЕТ 0068-2008-RU)	БОк-2	9055-2008	17	9
Хвоя сибирской сосны	ХСС-1	на стадии утверждения	31	35

**Примечание. Курсивом отмечены ГСО, срок годности материала которых закончился.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВЗРЫВАЕМОСТИ ПЫЛЕГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук ИХКГ СО РАН 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

Манжос Евгений Витальевич

младший научный сотрудник лаборатории физики и химии горения газов
тел. +7-913-899-6044, 8(383) 330-76-27, go@kinetics.nsc.ru

Для обеспечения безопасной работы со смесями пылевых веществ, распыленных в газовой среде, т.е. пылегазовыми смесями, необходимо точно понимать условия, при которых эти смеси могут быть взрывоопасны и уметь определять и контролировать параметры таких смесей. Наша разработка призвана обеспечить безопасность и экономическую эффективность опасных производственных процессов. Ее суть — принципиальная и теоретическая корректировка параметров установки для определения показателей взрыва пылегазовых смесей.

Пожаро- и взрывоопасные пылегазовые смеси могут возникать в результате многих независимых факторов: проникновения атмосферного воздуха в аппараты, содержащие горючие газы или пары горючих жидкостей; при получении, транспортировке и переработке газообразных, жидких и твердых веществ, способных к взрыву; возникновении пожаро- и взрывоопасных пылегазовых смесей в технологических процессах и т.п. Образование подобных смесей может иметь место при производстве химических веществ, различных растворителей, химических реактивов, товаров бытовой химии, в том числе в процессах изготовления малотоннажной химии.

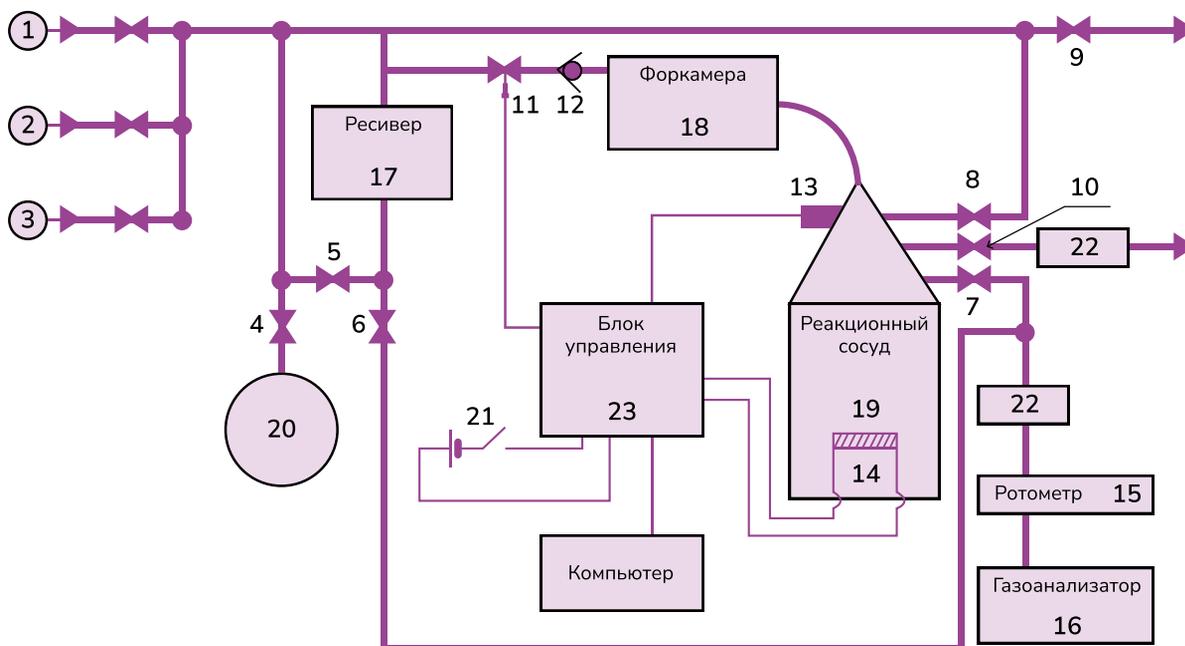
В ИХКГ СО РАН спроектирована и создана установка для определения показателей взрываемости пылегазовых смесей. Достоверность результатов экспериментальных исследований в области взрываемости пылегазовых смесей, проведенных на изготовленной установке, подтверждается их соответствием нормативным значениям, указанным в действующем стандарте в области пожаро- и взрывобезопасности.

Установка предназначена для определения показателей взрыва пылегазовых смесей — максимального давления взрыва, нижнего концентрационного предела распространения пламени, минимального взрывоопасного содержания кислорода и минимальной флегматизирующей концентрации флегматизатора для различных пылей (органических твердых веществ, углей) с размером дисперсных частиц менее 50 мкм для металлов и менее 100 мкм для других материалов.



Манжос Евгений Витальевич, младший научный сотрудник лаборатории физики и химии горения газов

УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВЗРЫВА ПЫЛЕВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА.



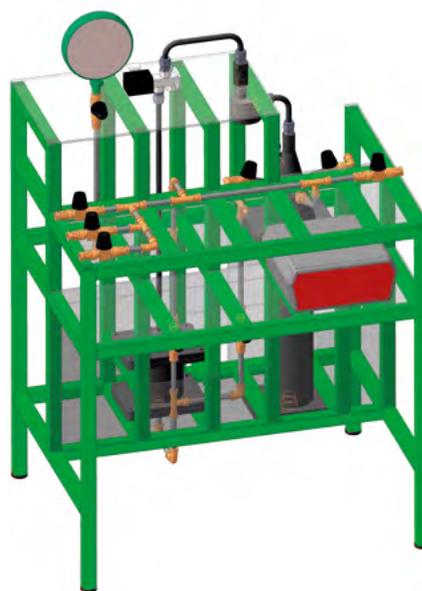
На схеме: 1-3 вентили подачи воздуха, газа и флегматизатора. 4 – вентиль манометра; 5 – вентиль подачи в ресивер; 6 – вентиль подачи газа из ресивера в газоанализатор; 7 – вентиль подачи из реакционного сосуда в газоанализатор; 8 – вентиль для измерения давления в реакционном сосуде с помощью манометра; 9– вентиль сброса давления из магистрали в атмосферу; 10 – вентиль сброса давления из реакционного сосуда; 11 – пневмораспределитель; 12 – обратный клапан; 13 – датчик давления; 14 – спираль нагрева; 15 – ротаметр; 16 – газоанализатор; 17- ресивер; 18 – форкамера; 19 – реакционный сосуд; 20 – манометр; 21 – автономный источник питания; 22 – фильтр; 23 – электронный блок управления.

В настоящий момент времени установка передана в ПО «Спектр» (г. Кемерово) для проведения испытаний по определению показателей взрываемости угольной пыли.

Уровень готовности технологии (TRL) соответствует уровню TRL7 – доказана техническая реализуемость, создан опытный рабочий образец. Прототип продемонстрирован в составе системы в реальных условиях эксплуатации. Стоимость изготовления одного экземпляра установки в ценах 2021 года составляет 500 тыс. рублей.

Преимущества и уникальность

Исследования на установке велись в двух направлениях. Первым было исследование режимов ее работы и проверка соответствия



1

параметров процесса взрыва на примере стандартизованной пыли – порошка ликоподия по ГОСТ 22226–76. Вторым направлением было получение экспериментальных данных с конкретными образцами угольной пыли.

В рамках первого направления особое внимание было уделено процессу зажигания. Выяснилось, что некоторые предложенные в стандарте параметры источника зажигания противоречили друг другу. В стандарте приведена принципиальная схема установки, даны размеры ее отдельных частей, требования к применяемым материалам. Также указаны нагрузки, действующие на элементы установки, для правильного расчета и выбора их конструктивных параметров. В процессе проектирования и изготовления принципиальная схема была несколько изменена – в нее добавлены некоторые компоненты, также были устранены выявленные противоречия.

Контекст

В нашей стране подобная установка была создана во ВНИИПО г. Балашиха еще в 1969 году. Многие исследования по определению показателей взрыва пылевоздушных смесей проводились за рубежом, разработаны нормативные документы. Аналоги установки находятся в Москве и Кемерове, но единой теоретической базы и концепции испытаний пылегазовых смесей с зёрнами различной дисперсности в настоящий момент нет.

Предполагаемый интерес для внедрения

Применение установки возможно при проведении испытаний угольной пыли, а также различных веществ, образующихся при производствах, связанных с измельчением или распылением, производством мелкозернистых веществ, образованием аэрозолей.

Запрос на индустриальное партнерство

Необходимо участие и финансирование комплексной научно-технической программы (КНТП), посвященной выработке рекомендаций и разработке устройств для определения показателей взрыва пылей, аэрозолей различных веществ в воздухе производственных зон или в технологических трубопроводах ■



2



3



4

1. 3D модель установки
2. Готовая установка
- 3, 4. Экспериментальная установка ФХГГ



5

[ВЕРНУТЬСЯ К СОДЕРЖАНИЮ](#)

Малотоннажные химические производства

106

Малотоннажная химия в переработке полимеров нефтехимии

111

Переработка биомассы березы в малотоннажные химические продукты

115

Запуск производства фуллеренсодержащей сажи

МАЛОТОННАЖНАЯ ХИМИЯ В ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРОВ НЕФТЕХИМИИ



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский индустриальный университет» — институт транспорта
625048 г. Тюмень,
ул. Мельникайте, 72, каб. 329

Якубовский Юрий Евгеньевич

заведующий кафедрой «Прикладная механика»,
доктор технических наук, профессор
тел. 8(345)228-33-78, +7-904-888-6246,
jakubovskijje@tyuiu.ru

Кусков Константин Викторович

ведущий научный сотрудник лаборатории вибрационного
и гидродинамического моделирования, кандидат
технических наук,
тел: +7-909-742-3000, kuskovkv@tyuiu.ru

Экспортно ориентированная крупнотоннажная химия бурно развивается, но по малотоннажной сохраняется зависимость от импорта. На совещании, которое провел Президент РФ в То-

больске в декабре 2020 г. после торжественного пуска «Запсибнефтехим», он поручил правительству подготовить комплекс мер для увеличения на 70% объемов выпуска малотоннажной и среднетоннажной продукции до 2030 года. Имеется распоряжение правительства Российской Федерации № 2834-р от 15 декабря 2017 г. по утверждению плана мероприятий (дорожной карты) по развитию производства малотоннажной химии в Российской Федерации на период до 2030 года, в котором выделяется перечень из 27 основных продуктовых сегментов, в том числе «добавки для пластиков». Основные темы исследовательских работ определены в рамках перечня поручений Президента РФ по итогам совещания по вопросам стратегического развития нефтегазохимической отрасли от 01.12.2020.

Малотоннажная химия — это разноплановая отрасль. В послании депутатам областной думы от 25.11.2021 г. губернатор Тюменской области А. В. Моор обратил внимание на дальнейшее перспективное развитие нефтехимического кластера. Дело в том, что малотоннажная химия обеспечивает производство добавок (пластификаторов, присадок) к полимерам. Для создания продукции целевого назначения (несущие конструкции, трубы для транспортировки углеводородов и т.д.) из полимерных композитных материалов используются пластификаторы

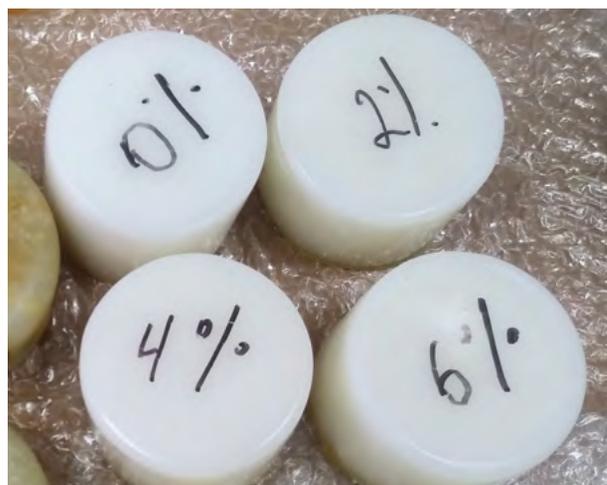


и присадки. При этом развитие технологии изготовления новых видов промышленной продукции проводится из композитов на основе первичных и вторичных полимерных материалов.

Тюменский индустриальный университет ведет работу в рамках выполнения проекта Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра «Развитие подкластера переработки полимеров нефтехимии». На данный момент разработан пластификатор. Эта разработка по результатам испытаний относится к седьмому уровню готовности технологии (УГТ/TRL). На заводе ООО «Неоком» с использованием разработанного пластификатора была изготовлена опытная партия продукции из полимер-песчаного композита на основе вторичного материала (рис. 1). В основе пластификатора использован полиизобутилен в сочетании с жирными кислотами и наночастицами оксида кремния. Результатами использования данной разработки являются уменьшение энергозатрат и смягчение требований к сырью переработки бросовых вторичных полимеров, в частности, в переработку попадает ламинированная бумага. Данный пластификатор, примененный при известной технологии, делает изготовление продукции из полимерно-песчаного композита более практичной с позиции переработки вторичного сырья.

Оценку экономической эффективности разработки рассмотрим на задаче переработки вторичных полимеров в продукцию из полимер-песчаных композитов без изменения технологического процесса. Для создания продукции загрузка материала осуществляется в стандартный плавильно-нагревательный аппарат (АПН). Обычно выдерживаются следующие соотношения вторичных полимеров нефтехимии и др. материалов: ПВД (полиэтилен высокого давления) – 17%; стрейч-пленка – 8%; песок – 75%.

При устоявшихся на сегодняшний день стоимостных показателях: ПВД – 45 руб./кг.; стрейч-пленка – 60 руб./кг.; песок – 0,45 руб./кг., определяется стоимость полимер-песчаного материала в целом, из которого изготавливается продукция. Осредненная стоимость будет составлять около 13,2 руб./кг. Заменяем гранулы ПВД и стрейч-пленку на бросовый вторичный полимер, так называемую сечку (состоит из ламинированной бумаги, полипропилена и т.д.). На данный момент ее стоимость составляет около 5 руб./кг. Таким образом, осредненная стоимость будет равна до 7,59 руб./кг., т.е. сни-



2

жена более чем в полтора раза. Расчеты проведены при цене пластификатора 300 руб./кг. при внесении 2% к общему весу материала.

Разработанный пластификатор позволяет решить задачи получения малогабаритной продукции (плитка, канализационные люки, колпаки и т.д.) из полимер-песчаного композита при использовании бросовых отходов. При выпуске продукции в объеме порядка 1000 т./год экономический эффект предприятия только на стоимости материалов (не считая транспортировки и гранулирования) составит около 5,6 млн. руб./год.

Объем производства реальных предприятий выше и, соответственно, экономический эффект прямо пропорционально увеличивается. Здесь оборудование и цепочка операций производства изделий сохранены. В результате при уменьшении стоимости материала изменяется (в сторону увеличения) объем утилизации отходов, так как уменьшены требования к сырью, что позволяет более успешно решать экологические проблемы, связанные с полимерными отходами.

Может быть реализован промежуточный вариант, когда часть ПВД сохраняется и в полимер-песчаный композит входит вместе с сечкой. С использованием данного способа формиро-

1. Вторичный полимерный ресурс

2. Образцы полимеров полиэтилена (ПНД) и полипропилена (ПП) с различными добавками пластификатора и присадки

вания различных пластических свойств полимеров нефтехимии сейчас разрабатываются более эффективные технологии производства продукции из первичных и вторичных полимеров нефтехимии. Возможно получение продукции из первичных полимеров нефтехимии в сочетании со вторичными. При этом технология изготовления продукции ориентирована на полимерные композитные материалы с улучшенными механическими характеристиками (повышение прочности, химической устойчивости, теплозащиты и т.д.). Но эти технологические подходы находятся в разработке на пятом уровне готовности по классификации УГТ/TRL. На рис. 2 показаны образцы полимеров полиэтилена (ПНД) и полипропилена (ПП) с различными добавками пластификаторов и присадок. В зависимости от эффекта изменения характеристик полимера (целевого назначения) разделяем добавки малотоннажной химии на пластифицирующие и присадки. Последние изменяют характеристики, например, прочность, горючесть.

Построение производственных и технологических цепочек возможно под конкретные задачи производства. Работа осуществляется по направлению импортозамещения, интеграции исследований полимерно-композитных материалов, технологий и производства продукции из композитов на основе полимеров в рамках нефтехимического кластера с вовлечением промышленных предприятий, ВУЗов и исследовательских центров.

Преимущества и уникальность

Целью работ данного направления в целом является разработка новых, более эффективных технологий, увеличивающих объем производства продукции с целевыми свойствами из полимерно-песчаного или другого композитного материала на основе первичных и вторичных полимеров нефтехимии с использованием малотоннажной химии.

Задачи исследований.

Теоретические:

Числовое, компьютерное моделирование и исследования работоспособности новой крупногабаритной, тонкостенной и длинномерной продукции.

Поисковые:

Создание полимерных материалов нефтехимии и продукции из них с требуемыми механическими, химическими и др. характеристиками. Это делается за счет реализации нано технологий при соответствующих присадках.

Технологические:

1. В рамках производственной необходимости разработка эффективных, востребованных технологий переработки полимеров для производства продукции целевого



3

назначения, например, плиты для благоустройства общественных территорий. Это решает вопросы дренажа. За счет применения соответствующих присадок (комплекс нанодобавок — малотоннажная химия) ставится задача создания негорючих полимерных композитных материалов на уровне первого класса горючести. Это позволит в будущем полученные изделия использовать на предприятиях нефтегазовой промышленности.

2. Разработка добавок для смешивания первичного и вторичного полимерного сырья не в ущерб качеству интегральных характеристик. При использовании существующих технологий это позволит уменьшить себестоимость продукции и решать экологические проблемы в связи с востребованностью полимерного мусора.
3. Создание технологии конвейерно непрерывного производства продукции на предприятиях Российской Федерации, где осуществляется производство продукции с использованием первичных и вторичных полимеров нефтехимии. Здесь предполагается изменение технологической цепочки (минус 2 технологических операции) и снижение себестоимости продукции на величину около 20% одновременно с повышением технологической надежности производства продукции из полимеров.
4. Производство малотоннажной химической продукции и модернизация оборудования производства продукции из композитных материалов на основе полимеров.

Возможны различные варианты разработок малотоннажной химии в зависимости от цели. Это могут быть проблемы с повышением прочности, огнезащиты, химической устойчивости, уменьшения коэффициента теплопередачи и т.д. Расширяются возможности переработки вторичных полимеров. А это значит, что будут решены экологические проблемы с полимерным мусором.

На данный момент развитие технологий переработки полимерного сырья в сочетании с малотоннажной химией позволяет от решения исследовательских задач перейти к решению организационного и промышленного харак-



4

тера. По данному направлению работ за последние годы имеются два патента на изобретения и разрабатываются другие.

Контекст

Экспериментальные исследования проводились и проводятся в лабораториях Тюменского индустриального университета и на промышленных установках ООО «Неоком» с получением композитов и изделий из них. Имеется соглашение о сотрудничестве между ТИУ и ООО «Неоком». По результатам исследований изделий на основе полимерного сырья нефтехимии были защищены докторская и две кандидатских диссертации, планируются к защите другие работы. Данная проблематика рассматривается в ФГБОУ ВО ТИУ с 2000 г. и благодаря этому сформирован теоретический задел. За последние пять лет

3. Завод ООО «Неоком»

4. Установление полимерного образца

по предлагаемой теме были опубликованы 6 статей в журналах, входящих в Scopus. Материалы по исследованиям представлялись на международных конференциях 2019–2020 г.г. Выступление по теме композитных материалов на международной конференции 2020 г. было отмечено дипломом II степени.

Предполагаемый интерес для внедрения

Участие в модернизации производства продукции из олефинов с разработкой и внедрением высокоактивной малотоннажной химии (пластификаторов, присадок) позволит автоматизировать основные цепочки изготовления и расширить номенклатуру изделий целевого назначения. Производство продукции из полимерных материалов целевого назначения расширяет возможности применения модернизированных или новых изделий. Например, дренажные конструкции используются для благоустройства общественных территорий. Тогда улучшаются условия жизни граждан за счет создания качественных и современных общественных пространств и дворовых территорий, формируются новые возможности для отдыха, занятия спортом, самореализации людей.

Развитие технологий с использованием малотоннажной химии в переработке вторичных полимеров, включая целлюлозу, расширяет возможности решения проблемы утилизации. Предприятия по переработке вторичных материалов существуют при каждом крупном населённом пункте и их количество увеличивается. В сочетании с разработкой новых технологий

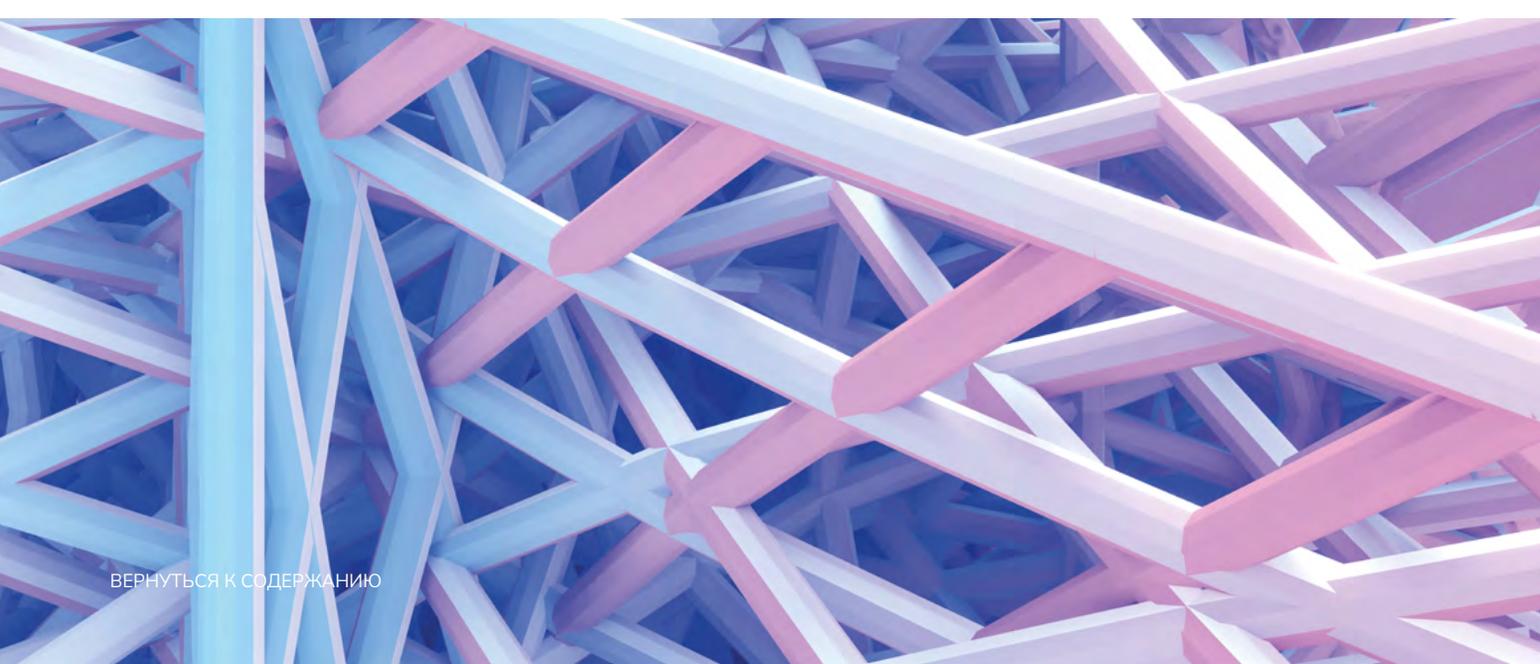
создается новая продукция и осуществляется решение проблем экологии, т.е. мусор все более становится сырьем для продукции.

Проблемы имеются и в части продукции из первичного полимерного сырья. Эту продукцию практически нельзя использовать в нефтегазовой отрасли из-за горючести, ограничениям по температуре эксплуатации, недостаточной химической устойчивости. Имеются ограничения реализации конструкций в строительстве по прочности, недостаточной химической устойчивости и т.д. Использование разрабатываемой малотоннажной химии в отладке и тиражировании новых технологий изготовления продукции из композитов позволяет решать вопросы расширения перечня продукции в зависимости от назначения с новыми целевыми характеристиками.

Тюменским индустриальным университетом (ТИУ) осуществляется сотрудничество с ООО «Неоком», ЗапСибНефтехим (г. Тобольск), Надымским филиалом «Газпром Энерго», ФГБУН Научно-инженерный центр «Надежность и ресурс больших систем и машин» Уральского отделения Российской академии наук, НИЦ СИБУРа «Полилаб».

Запрос на индустриальное партнерство

Ждем от индустриального партнера создание совместного исследовательского центра производства продукции целевого назначения из полимерных композитов с использованием малотоннажной химии. Работа планируется в рамках Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра мирового уровня ■



ПЕРЕРАБОТКА БИОМАССЫ БЕРЕЗЫ В МАЛОТОННАЖНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ



Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/24

Кузнецов Борис Николаевич

руководитель научного направления, доктор химических наук, профессор,
тел. 8(391) 205-19-42; +7-906-910-09-83, e-mail: bnk@icct.ru



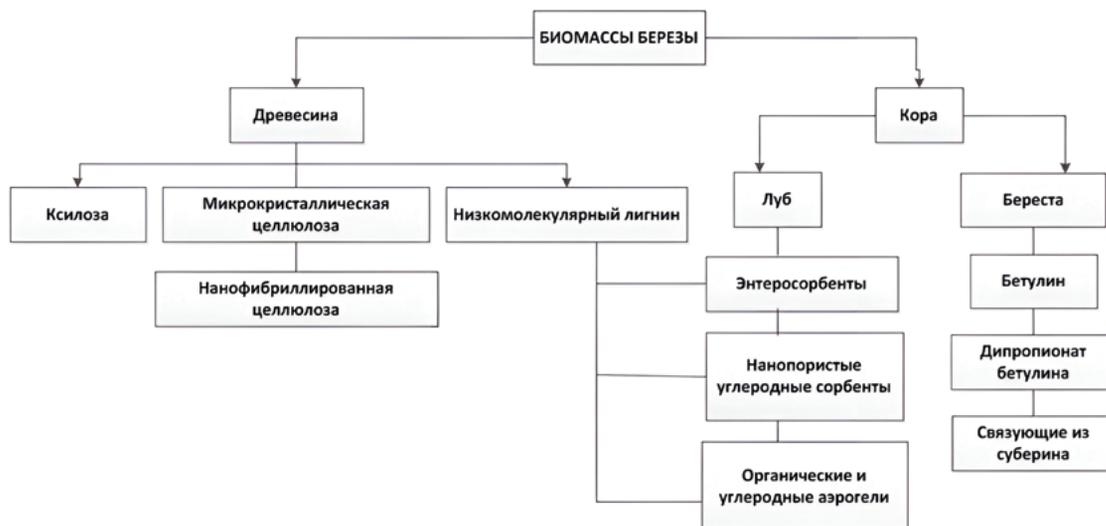
Кузнецов
Борис Николаевич, руководитель
научного направления
ФИЦ КНЦ СО РАН, доктор
химических наук, профессор

Береза является одной из основных лесообразующих пород в России. Она относится к низкосортным видам деревьев, практически не применяется в строительстве и целлюлозно-бумажной промышленности и преимущественно используется в качестве топлива. Однако благодаря высокому содержанию гемицеллюлоз в древесине и биологически активного бетулина в бересте, биомасса березы является перспективным сырьем для получения востребованных малотоннажных химических продуктов.

В Институте химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН разработан процесс безотходной переработки биомассы березы, основанный на интеграции в едином технологическом цикле оптимизированных методов производства из древесины и коры малотоннажных продуктов с высокой добавленной стоимостью (биологически активных и других востребованных химических веществ). Использование «зеленых» реагентов делает этот процесс экологически безопасным.

Эффекты от внедрения результатов проекта:
расширение сырьевой базы для производства востребованных химических продуктов за счет использования древесных отходов; улучшение экологической обстановки в результате снижения техногенной нагрузки на окружающую среду; более полное и комплексное использование древесного сырья; улучшение качества жизни и здоровья населения.

На основе установленных закономерностей каталитической окислительной делигнификации опилок древесины березы в среде уксусной кислоты и пероксида водорода предложен новый одностадийный экологически безопасный метод получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). Полученные технологии производства МКЦ из древесины являются многостадийными. Они включают стадии делигнификации древесины, отбеливания целлюлозы и удаления аморфной части целлюлозы путем



мягкого кислотного гидролиза. Разработанный одностадийный процесс получения МКЦ основан на каталитической делигнификации древесных опилок в водно-органической среде, содержащей 20–26% уксусной кислоты, около 5% пероксида водорода и 1% катализатора TiO₂. В этих условиях достигается совмещение процессов делигнификации древесины, отбелики целлюлозы и гидролиза ее аморфной части.

Получение наноцеллюлозных материалов осуществляют контролируемым кислотным гидролизом выделенной из древесины березы МКЦ раствором H₂SO₄ и последующей ультразвуковой обработкой. Полученную суспензию разделяют центрифугированием на микрофибриллированную целлюлозу (МФЦ) и нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ). Микрофибриллированная целлюлоза и нанокристаллическая целлюлоза, полученные с выходом 28 мас.% и 11 мас.% имеют степень полимеризации 121 и 98 соответственно. МФЦ имеет широкий диапазон размеров частиц — от 55 до 173 нм., средний диаметр частиц составляет 91,3 нм. НФЦ характеризуется узким диапазоном распределения частиц по размерам и средний размер нановолокон равен 30,8 нм. Водные суспензии МФЦ и НКЦ имеют отрицательные значения потенциала — 24,4 мВ и 30,3 мВ вследствие наличия поверхностных отрицательно заряженных сульфатных групп и отличаются высокой стабильностью.

Предложены новые методы синтеза ряда производных бетулина, которые исключают стадию выделения бетулина из бересты. Одностадийные методы синтеза диацетата бетулина, дипропионата бетулина основаны на аци-

лировании измельченной бересты уксусной и пропионовой кислотами, а синтеза бетулоновой кислоты — на окислении бересты реактивом Джонса в ацетоне. Продолжительность синтезов сокращается в результате кратковременной обработки бересты перегретым водяным паром.

Предложены методы синтеза эфиров бетулина, исключющие использование растворителей, которые основаны на этерификации бетулина расплавами бензойной, фталевой, янтарной кислот. С использованием данного подхода разработаны простые и экологически безопасные методы синтеза биологически активных дибензоата, дифталата, дисукцината бетулина.



РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ И ЛЕЧЕНИЯ ЭШЕРИХИОЗА

№ группы	Энтеро-сорбент	Профилактика			Лечение		
		Симптомы заболевания	Период выздоровления, ч	Падеж,%	Симптомы заболевания	Период выздоровления, ч	Падеж,%
1	ЭБЛ	умеренные	72	40	умеренные	48	20
2	ЭБЛ-Б	легкие	24	20	легкие	24	0
3	ПФ	тяжелые	120	80	тяжелые	–	100
4	ПФ-Б	средней тяжести	96	60	тяжелые	–	100
5	Контроль	тяжелые	–	100	тяжелые	–	100

Преимущества нового процесса по сравнению с аналогичными разработками: безотходность (обеспечивается утилизация всей биомассы березы, включая лигнин и кору); расширение ассортимента и снижение себестоимости продукции; экологичность (в технологическом цикле отсутствуют токсичные, экологически опасные и коррозионно-активные реагенты).

Ксилоза, получаемая кислотнo-каталитическим гидролизом гемицеллюлоз древесины березы, используется в качестве заменителя лимонной кислоты, а также для производства ксилитола, фурфурола, триоксиглутаровой кислоты, кормовых добавок.

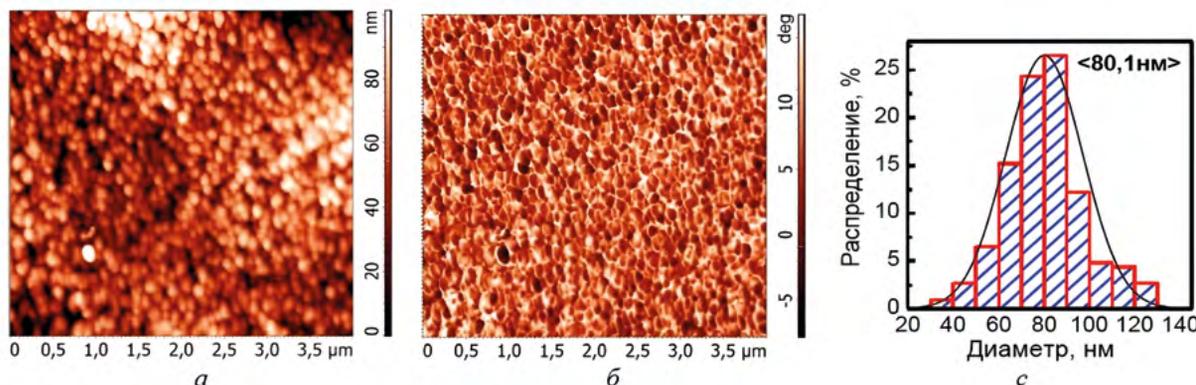
Благодаря таким свойствам, как высокая удельная поверхность и пористость, легкость, нетоксичность, биосовместимость, биоразлагаемость, микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) и нанофибриллированная целлюлоза (НФЦ) востребованы во многих областях. МКЦ находит широкое применение в качестве наполнителя и стабилизатора лекарственных препаратов, для изготовления диетических продуктов и конди-

терских изделий, производства воднолатексных эмульсий и красок, в производстве сорбентов. НФЦ используется для получения новых биокомпозитов, аэрогелей, пленок и покрытий, медицинских и биodeградируемых материалов, для упрочнения полимерных композитов.

Содержащийся в бересте березы бетулин и его производные обладают широким спектром биологической активности, включая противоопухолевые, противовирусные, противовоспалительные, антисептические и антиоксидантные свойства. Способность дипропионата бетулина селективно воздействовать на широкий ряд раковых клеток, не затрагивая нормальные клетки, делает перспективным создание на его основе препаратов для лечения рака. Предложено использовать для получения пленкообразующих и связующих веществ продукты термической конденсации суберина, образующегося при выделении бетулина из бересты березы.

Энтеросорбенты из луба коры березы эффективны для лечения и профилактики желудочно-

АСМ ИЗОБРАЖЕНИЕ ПЛЕНКИ МИКРОФИБРИЛЛИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЕЛИ



а-рельеф, б-контраст, с-распределение частиц по размерам

кишечных инфекций. Испытания эффективности их действия на экспериментальных группах белых мышей показали, что энтеросорбент из луба коры березы с нанесенным бетулином обладает лучшими профилактическими и лечебными свойствами по сравнению с другими исследуемыми образцами энтеросорбентов и обеспечивает необходимую энтеросорбцию при острых кишечных инфекциях на различных стадиях течения заболевания. Высокая эффективность разработанного энтеросорбента обусловлена его повышенной сорбционной способностью в отношении токсичных веществ и патогенов, а так же наличием бетулина, усиливающего его противовоспалительные и иммуномоделирующие свойства.

Проведена экспериментальная оптимизация на пилотной установке основных стадий процесса интегрированной переработки биомассы березы (древесина и кора) с получением ксилоры, микрокристаллической и нанофибриллированной целлюлозы, бетулина и его производных, энтеросорбентов. Нарботаны опытные партии указанных продуктов и проведены их исследовательские испытания. Разработан технологический регламент процесса интегрированной переработки биомассы березы.

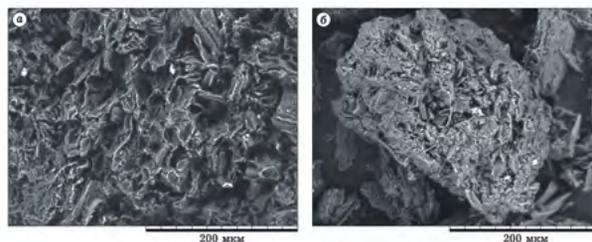
По сравнению с известными методами получения малотоннажных химических продуктов и древесины, при использовании разработанного процесса достигается практически полное отсутствие отходов, повышает эффективность использования биомассы на 60% за счет вовлечения в переработку лигнина, гемицеллюлозы и коры; обеспечивается снижение материалоемкости производства до 2-х раз и снижение на 20-30% затрат на производство продуктов за счет интеграции различных процессов в единый технический цикл ■

Разработка защищена патентами РФ:

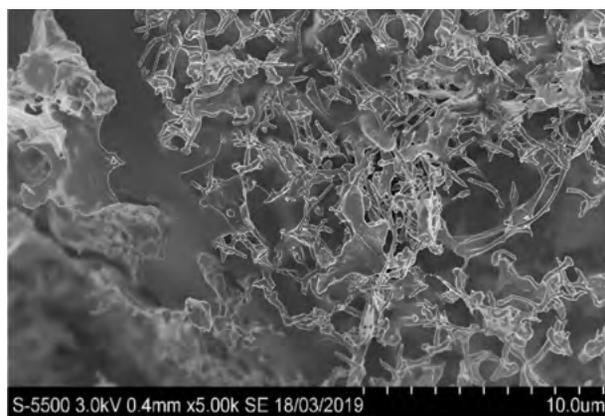
- № RU2620551 от 26.07.2017;
- № RU2618892 от 11.05.2017;
- № RU2547689 от 10.04.2015;
- № RU2465281 от 27.10.2012;
- № RU2579519 от 10.04.2016;
- № RU2580106 от 10.04.2016;
- № RU2638160 от 12.12.2017;
- № RU2614149 от 23.03.2017.



1



2



3

1. Внешний вид микрофибриллированной целлюлозы после леофильной сушки
2. Микроскопический снимок образца микрофибриллированной целлюлозы
3. СЭМ-изображения образцов сорбентов с нанесенным бетулином ЭБЛ-Б (а), ПФ-Б(б)

ЗАПУСК ПРОИЗВОДСТВА ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕЙ САЖИ



Федеральное
государственное
бюджетное учреждение
науки Иркутский институт
химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения
Российской академии наук,
664033, г. Иркутск
ул. Фаворского, 1

Поздняков Александр Сергеевич

заведующий лабораторией функциональных полимеров,
кандидат химических наук
тел. 8(395) 242-6400, 8-908-660-5292, pozdnyakov@iriocn.irk.ru

Чепенко Дмитрий Сергеевич

ведущий технолог лаборатории функциональных
полимеров
тел. 8(3952) 42-55-31, chepenko@iriocn.irk.ru,

Емельянов Артём Иванович

старший научный сотрудник лаборатории функциональных
полимеров, кандидат химических наук
тел. 8(3952) 42-55-31, emelyanov@iriocn.irk.ru

В Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (ИриХ СО РАН), возглавляемом д.х.н. А. В. Ивановым, на базе лаборатории функциональных полимеров (зав. лабораторией к.х.н. А. С. Поздняков) организовано производство фуллеренсодержащей сажи.

Фуллерены – молекулярные соединения, представляющие собой одну из форм аллотропных модификаций углерода в виде сферообразных полых кластеров, содержащих от 20 до нескольких сотен атомов углерода. Они относятся к классу наноразмерных углеродных частиц, среди которых наиболее стабильными считаются фуллерены C₆₀ и C₇₀.

Структура фуллеренов формируется из замкнутых углеродных каркасов, образованных чередующимися пяти- и шестиугольниками. Фул-



Поздняков
Александр Сергеевич,
заведующий
лабораторией
функциональных
полимеров, кандидат
химических наук

Использование фуллеренов при разработке и выпуске наукоемкой продукции придаст принципиально новые конкурентные преимущества, что обеспечит высокий потребительский спрос.



Образцы выпускаемой продукции (сажа фуллеренсодержащая и смесь фуллеренов)

лерены являются акцепторами электронов в присутствии доноров, что обусловлено его высокой электродефицитностью.

Фуллерены были открыты в 1985 году и впервые получены дуговым методом в 1990 году. Открытие фуллеренов, часто называемых молекулярной формой углерода, привело к присуждению Нобелевской премии по химии Р. Керлу (США), Г. Крото (Англия) и Р. Смолли (США) в 1996 году. Слова Г. Крото из нобелевской лекции: «История открытия C₆₀ не может быть правильно оценена без учёта красоты формы этой молекулы, которая обусловлена её невероятной симметрией... Всё это придаёт нашей элегантной молекуле харизму, которая очаровала учёных, привела в восторг обывателей, добавила энтузиазма молодым в их отношении к науке и, в частности, придала свежее дыхание химии».

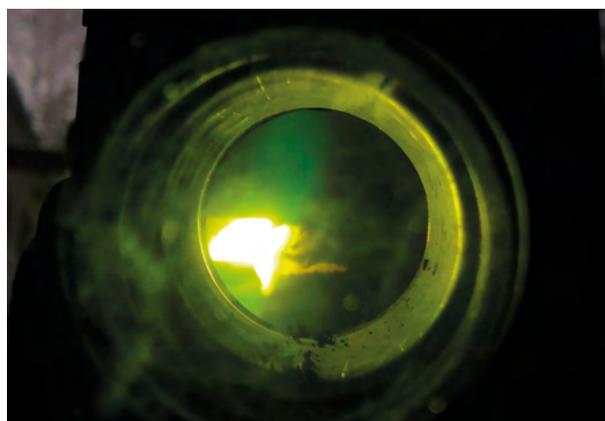
Одной из особенностей фуллеренов является их высокая реакционная способность. Присоединяя к себе радикалы различной химической природы, фуллерены способны образовывать широкий класс химических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами.

Основным типом химических превращений фуллеренов являются реакции по двойной связи — нуклеофильное и радикальное присоединение, циклоприсоединение. Такие реакции очень удобны для получения производных фуллерена. Большинство аддуктов, образующихся в результате этих процессов, имеют достаточную стабильность, что позволяет привлекать для создания новых веществ уже модифицированные продукты.

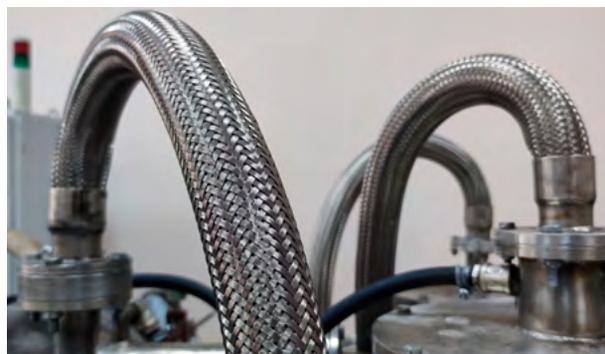
Сферы применения фуллеренов и модифицированных фуллеренами материалов очень разнообразны. Это, в первую очередь, медицина, металлургия, косметология, полимерное производство, а также в элементах для преобразования солнечной энергии, топливных элементах и еще целом ряде отраслей. Биологическая активность фуллерена обусловлена липофильностью (связывание с белками и липидами, мембранотропные свойства), электроноакцепторной активностью (взаимодействие со свободными радикалами и активными формами кислорода) и способностью к фотовозбуждению (образование синглетного кислорода). К свойствам фуллеренов можно отнести электронно-акцепторную активность, высокую



2



3



4

2. Реактор для производства фуллереносодержащей сажи с пультом управления

3. Электрическая дуга между двумя графитовыми электродами

4. Гибкие вакуумные сильфоны из нержавеющей стали

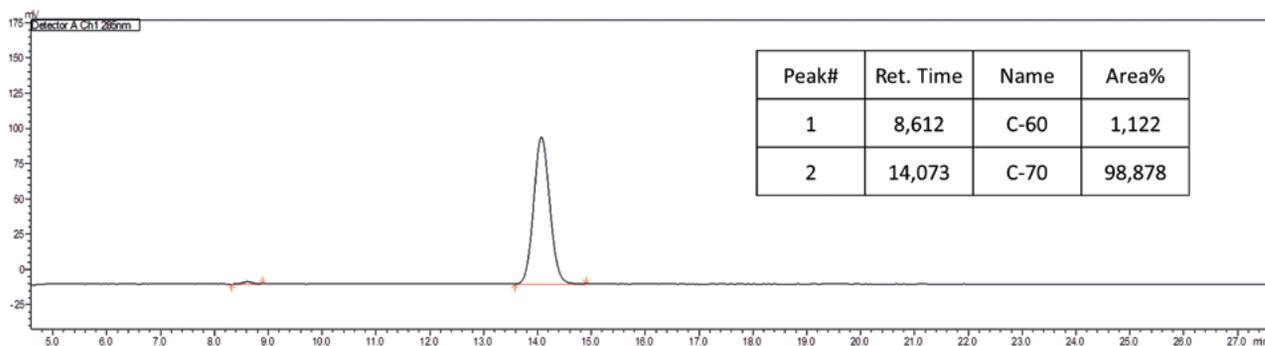
поляризуемость молекул, наличие эквивалентных реакционных центров и гидрофобность. На текущий момент синтезированы сотни функциональных фуллеренов с широким спектром биологической активности: противоопухолевой, антивирусной, антимикробной, антиоксидантной, нейропротективной, фотодинамической, мембранотропной и т.д.

Введение небольшого количества фуллеренов в полимеры способно существенно изменить свойства модифицированного материала и позволяет получить функциональные материалы с улучшенными свойствами, что значительно расширяет сферы их применения. Увеличивается твердость материалов, прочность, модуль упругости, ударная вязкость, снижается коэффициент трения, увеличивается износ- и трещиностойкость, увеличиваются температуры плавления, размягчения и деструкции, повышается морозо- и светостойкость, химическая устойчивость, антистатические и антифрикционные свойства, уменьшается объемное и поверхностное удельное электрическое сопротивление и т.д. Полимеры с наночастицами

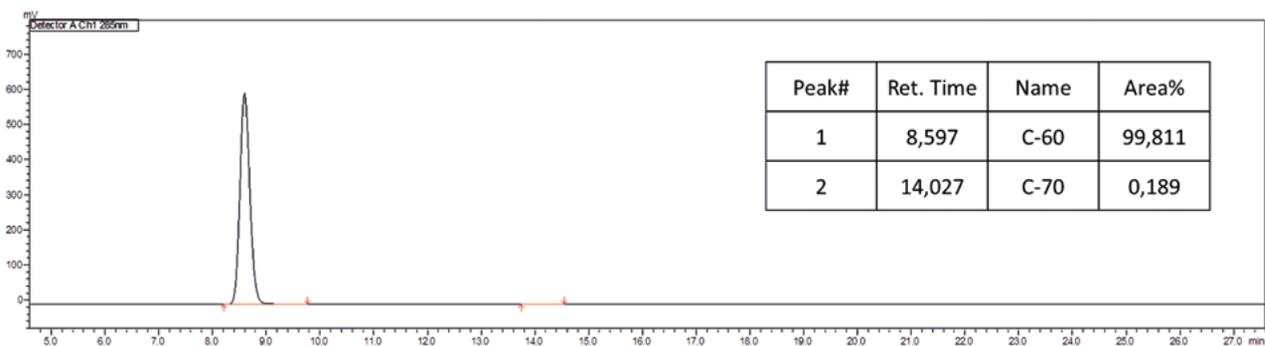
фуллеренов используются для создания новых средств лечения вируса иммунодефицита человека, аллергических воспалений, способствуют борьбе с признаками старения кожи. Специфические физико-химические характеристики фуллереносодержащих полимерных материалов обуславливают перспективность их применения в различных областях.

В ИрИХ СО РАН производится фуллереносодержащая сажа методом электродугового испарения спектрально чистого графита. В конце 2021 г. была подана заявка на выдачу патента «Устройство для производства фуллереносодержащей сажи». Технологический процесс позволяет получать фуллереносодержащую сажу, представляющую собой дисперсный продукт сжигания углеродных материалов. Метод электродугового синтеза широко используется во всем мире и является наиболее эффективным и управляемым методом для получения фуллеренов, в основном C60 и C70, которые входят в состав основного продукта конденсации углеродного пара – фуллереносодержащей сажи.

ХРОМАТОГРАММА ФУЛЛЕРЕНА C70 (SHIMADZU LC-20 PROMINENCE, КОЛОНКА COSMOSIL BUCKYPREP)



ХРОМАТОГРАММА ФУЛЛЕРЕНА C60 (SHIMADZU LC-20 PROMINENCE, КОЛОНКА COSMOSIL BUCKYPREP)





5

В качестве сырья для получения фуллеренсодержащей сажи используются графитовые электроды. В реакционной камере между двумя графитовыми электродами при силе тока от 300 до 500 А возникает электрическая дуга. В результате происходит образование паров углерода, которые выдуваются из высокотемпературной реакционной зоны потоком гелия с последующей самосборкой фуллереновых структур из углеродных кластеров.

Содержание фуллеренов в фуллеренсодержащей саже в зависимости от условий проведения синтеза находится в диапазоне от 6 до 12 мас.%. Производственные мощности ИРИХ СО РАН позволяют обеспечить выпуск до 100 кг фуллеренсодержащей сажи в месяц.

Производимая фуллеренсодержащая сажа содержит смесь различных фуллеренов: C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂, C₈₄, C₈₆ и др., среди которых основными являются C₆₀ и C₇₀. Содержание фуллеренов в фуллеренсодержащей саже определяется методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием хроматографических колонок Cosmosil Вискургер, специально разработанных для разделения фуллеренов.

Из полученной фуллеренсодержащей сажи методом экстракции выделяется смесь фуллеренов. Затем осуществляется отгонка растворителя на роторном испарителе с кристаллизацией целевого продукта, содержащего смесь фуллеренов. Как правило, содержание C₆₀ и C₇₀ в фуллереновой смеси составляет 97–99%.



6



7

5. Гребенка реактора с вакуумметрами

6. Пульт управления реактором для производства фуллеренсодержащей сажи

7. Взвешивание фуллеренсодержащей сажи

В настоящий момент ведутся работы по выделению индивидуальных фуллеренов C₆₀ и C₇₀ из фуллереновой смеси. В будущем планируются работы по получению функциональных производных фуллеренов, в частности, водорастворимых, а также синтез фуллеренсодержащих полимерных материалов.

На текущий момент в ИрИХ СО РАН производится фуллеренсодержащая сажа по ТУ 20.13.21-002-03533719-2022 марок ФС-06, ФС-09, ФС-12, отличающихся между собой содержанием фуллеренов. Из фуллеренсодержащей сажи в соответствии с ТУ 20.13.21-003-03533719-2022 выделяется целевой продукт – смесь фуллеренов C₆₀/C₇₀ (CAS No.: 131159-39-2), чистота не менее 97%.

Преимущества и уникальность

Синтез и исследование фуллеренов и их функциональных производных является одним из актуальных направлений при разработке перспективных материалов в различных областях применения. Использование фуллеренов в настоящее время ограничено, что связано с их высокой стоимостью, которая обусловлена не только низким содержанием фуллеренов в фуллеренсодержащей саже, но и сложностью их разделения и очистки.

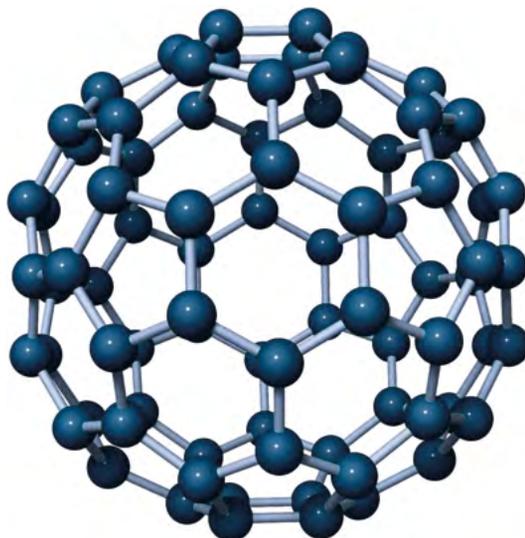
Запуск производства фуллеренсодержащей сажи в ИрИХ СО РАН расширяет возможности практического внедрения фуллеренов и выпуск на их основе наукоемкой продукции.

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН заинтересован в развитии областей использования фуллеренсодержащей сажи и фуллеренов. С целью инициирования максимального интереса к производимой продукции ИрИХ СО РАН предоставляет на безвозмездной основе образцы фуллеренсодержащей сажи и смеси фуллеренов C₆₀/C₇₀.

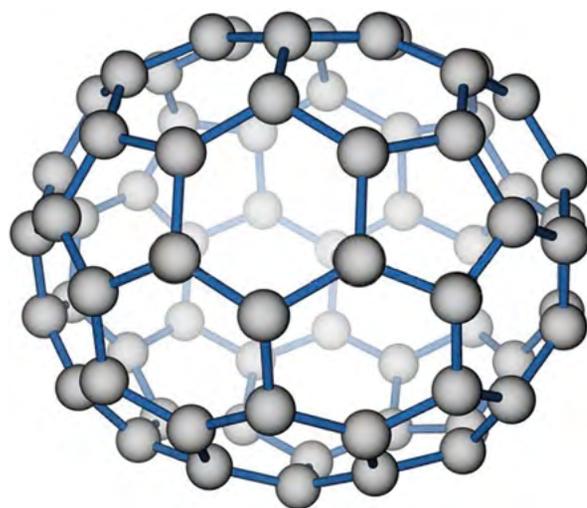
Запрос на промышленное партнерство

ИрИХ СО РАН на постоянной основе проводит научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы в области синтеза и изучения свойств новых материалов. В структуре Института успешно работает Отдел прикладной химии, задачами которого является наработка опытных, укрупненных и опытно-промышленных партий синтезированных веществ ■

ИрИХ СО РАН открыт к сотрудничеству по фундаментальным и прикладным исследованиям, направленным на практическое использование выпускаемой продукции в различных областях.



8



9

8. Структура фуллерена C₆₀

9. Структура фуллерена C₇₀

ИНЖИНИРИНГОВЫЙ ЦЕНТР НА БАЗЕ НОВОСИБИРСКОГО ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Н. ВОРОЖЦОВА СО РАН



Федеральное
государственное бюджетное
учреждение науки
Новосибирский институт
органической химии
им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения
Российской академии наук
630090 г. Новосибирск,
проспект Академика
Лаврентьева, д.9

Багрянская Елена Григорьевна

директор, профессор, доктор физико-математических наук
тел. 8(383) 330-88-50, e-mail: egbagryanskaya@nioch.nsc.ru

Заикин Павел Анатольевич

руководитель Инжинирингового центра
тел. 8(383) 330-56-03, +7-995-272-24-14,
e-mail: zaikin@nioch.nsc.ru

Тихонов Алексей Яковлевич

главный научный сотрудник Лаборатории гетероциклических
соединений НИОХ СО РАН, доктор химических наук
тел. 8(383) 330-88-67, 8(383) 330-68-52,
e-mail: alyatikh@nioch.nsc.ru

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, организованный в 1958 году, является одним из крупнейших научно-исследовательских институтов фундаментальных и прикладных исследований Сибирского отделения Российской академии наук.

Институт более 60 лет интенсивно работает в области изучения механизмов реакций органических соединений, разработки аналитических и инструментальных методик установления структуры и строения органических соединений; контроля объектов окружающей среды; синтеза, изучения свойств и формирования органических, гибридных и полимерных

материалов, разработки научных основ технологий получения практически важных веществ и препаратов; изучения фармакологических свойств и механизмов действия биологически активных агентов.

Сегодня Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН – не только фундаментальные и прикладные разработки, но и современное инновационное предприятие. В Институте на базе Опытного химического производства создан Инжиниринговый центр, специализирующийся на производстве продуктов и разработке технологий. В настоящее время ведется работа по модернизации производственного участка по стандартам GMP, что позволит НИОХ СО РАН выпускать фармацевтические субстанции для медицинского и ветеринарного применения.

Создание Инжинирингового центра обусловлено ростом спроса на продукты малотоннажной химии, это связано с введением санкций, с запретом на ввоз целого ряда продукции в РФ, длительностью поставок, ценами.

В штате Центра работают высококвалифицированные химики-органики, которые способны решать задачи по созданию и разработке новых технологий органического синтеза любой сложности и дальнейшего внедрения их на предприятия РФ, мощности химического цеха позволяют осуществлять наработку опытных партий продуктов для представления их потенциальным заказчиком. Структура Центра в совокупности с кадровым и материальным обеспечением позволяют мобильно комплектовать аппаратные схемы, осваивать и производить коммерческий выпуск химической продукции, ассортимент которой непрерывно расширяется.

Центр выполняет широкий спектр услуг по разработке и изготовлению продукции с высокой добавленной стоимостью.



В Опытном химическом производстве НИОХ СО РАН разработан технологичный способ получения борнеола из возобновляемого растительного сырья, а именно — терпеновой фракции экстрактивных веществ в качестве сопутствующего продукта производства препарата «НОВОСИЛ», с использованием доступного стандартного технологического оборудования.

Использованный метод позволяет получить продукт с содержанием основного вещества (после дополнительной очистки) более 99%, что создает возможность использовать его как перспективный агент в медицинских целях, косметических композициях и парфюмерии. Разработанный препарат успешно прошел как

Совместно с Государственным научным центром вирусологии и биотехнологии «Вектор» разработан противооспенный препарат «НИОХ-14» для лечения и профилактики заболеваний, вызываемых ортопоксвирусами.

доклинические испытания, так и первую фазу клинических испытаний и может быть использован в области фармацевтики, вирусологии, медицины и ветеринарии. Исследования показали, что «НИОХ-14» ингибирует вирусный белок (p37) и препятствует освобождению внеклеточных форм вируса, которые обеспечивают вирусу диссеминацию в организме и развитие заболевания. Достоинством препарата является низкая токсичность и низкая эффективная доза. В настоящее время спектр лечебно-профилактических препаратов, используемых для экстренной профилактики и лечения заболеваний, вызываемых ортопоксвирусами, в том числе вирусами натуральной оспы, чрезвычайно ограничен.

Кроме того, на базе Опытного химического производства Института разработаны способы получения высокоэффективных, нетоксичных, неокрашенных стабилизаторов полимеров на основе 2-третбутилфенола и его производных: ТАБ, СО-3, Стафен, Бензон-П, СО-4, Каликсарен. Эти соединения предназначены для свето- и термостабилизации полипропилена, полиэтиленов высокого и низкого давления, полистиролов, АВС-пластиков, радиационно или перекисно-сшитых полиэтиленов, эпоксидных смол, резин и др. В частности Институт проблем и нефти и газа СО РАН были

проведены исследования влияния стабилизаторов на физико-механические свойства резин на основе БНКС-18 при старении в климатических условиях лето-зима республики Саха (Якутия), которые выявили высокую эффективность стабилизаторов СО-3 и СО-4 и стафен в среде окружающего воздуха, в среде нефти и среде гидравлической жидкости. В отличие о многих применяемых добавок к полимерам, разработанные в НИОХ СО РАН стабилизаторы обладают уникальным сочетанием полезных свойств: нетоксичны, не окрашивают полимерные материалы, полифункциональны, практически не летучи и термостабильны при температурах выше 250°C. В смесях с аминокислотами и серосодержащими стабилизаторами проявляют синергизм – улучшают прочность, стойкость на изгиб, долговечность, устойчивость к механической нагрузке изделий из полимерных материалов.

Разработаны эффективные технологии извлечения урсоловой кислоты высокой чистоты (содержание основного вещества 90–98%), а также её композиции с олеаноловой кислотой (в соотношении 4:1) из растительного сырья – отходов производств соков, джемов и т.п. в пищевой промышленности.

Урсоловая кислота используется в фармакологии как компонент преимущественно профилактических препаратов, в том числе против лимфоцитарной лейкемии, опухолевых новообразований, в качестве модификатора протеинового синтеза. Возможно использование урсоловой кислоты в лечебных косметических средствах и как химического реактива для научных исследований.

На протяжении многих лет НИОХ СО РАН активно сотрудничает с Кемеровским кардиологическим центром (НИИ комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний СО РАН) по использованию в медицинской практике ДГЭЭ (диглицидиловый эфир этиленгликоля) как наиболее важной компоненты модифицирующего и консервирующего биоматериала раствора.

Предимплантационная обработка биологических протезов включает консервацию и стерилизацию биологических материалов специальными растворами с целью сохранения и улучшения их свойств. При этом большую роль играет химическая природа консерванта. Наиболее пригодными для консервации биоматериалов являются растворы на основе диэпоксидов.



Из класса эпоксисоединений наиболее оптимальным консервантом для биологических протезов клапанов сердца и сосудов является диглицидиловый эфир этиленгликоля (ДГЭЭ) как эффективный сшивающий и стерилизующий агент. Важное значение при применении ДГЭЭ в качестве основной компоненты консерванта биопротезов имеет его чистота, от которой зависит способность реактива сохранять во времени потребительские свойства в буферных водных растворах.

На Опытном химическом производстве НИОХ СО РАН разработана и реализована технология получения ДГЭЭ высокой степени чистоты, разработаны технические условия на продукт, позволяющие жестко контролировать его качество. Конкурентоспособность продукции

НИОХ СО РАН открыт для сотрудничества как с научными, так и коммерческими организациями, проявляющими интерес к совместным проектам и разработкам.

НИОХ обеспечивают высокая чистота (реактива) ДГЭЭ в сочетании с доступной ценой.

Совместная работа научно-исследовательских и производственных подразделений в содружестве с другими институтами СО РАН обеспечила реализацию ряда перспективных научных и прикладных разработок НИОХ СО РАН. Создана сеть продаж стимуляторов роста растений производства НИОХ СО РАН как в России, так и за рубежом. На данный момент спрос превышает возможности производства НИОХ СО РАН. Достигнуты договоренности с ООО «БЭГРИФ» о совместной работе по производству «БЕТОКСОВИТ», «URSOFORCE». Ведется совместная работа

с ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр имени академика Е. Н. Мешалкина» по разработке композиционного хирургического клея. С Новосибирским НИИ травматологии и ортопедии им. Я. Л. Цивьяна ведутся совместные работы по созданию биоразлагаемых полимеров для остеосинтеза. С ПАО «Нижнекамскнефтехим», ЗАО «Казаньоргсинтез», ООО «СИБУР» заключены соглашения о совместных работах по созданию отечественных стабилизаторов пластмасс. По инициативе угледобывающих компаний Кемеровской области в НИОХ СО РАН ведутся работы по созданию отечественных технологических жидкостей для техники, работающей в шахтах ■





НОВОСИБИРСКИЙ ОБЛАСТНОЙ ИННОВАЦИОННЫЙ ФОНД

Фонд является центром инновационного развития для всех субъектов инновационной деятельности региона: научных институтов, образовательных организаций, инновационных компаний и предпринимателей, управляющих компаний технопарков и бизнес-инкубаторов, физических лиц, создающих инновации и иной инновационной инфраструктуры.

Фонд реализует региональную политику в области развития науки и инноваций по принципу «единого окна». Он выполняет функции оператора Фонда «Сколково» и Фонда содействия инновациям в Новосибирской области; проектного офиса Национальной технологической инициативы и научно-образовательного центра мирового уровня «Сибирский биотехнологический научно-образовательный центр» в регионе; оператора пространства коллективной работы «Точка кипения — Новосибирск».

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ФОНДА:

- консультирование по вопросам привлечения финансирования в инновационные проекты, в т.ч. и на НИОКР;
- содействие в привлечении инвестиций;
- поиск индустриальных партнёров для пилотного внедрения и содействие в бизнес-планировании;
- продвижение проектов на российский и международные рынки;
- экспертная оценка результатов научно-исследовательских работ, инновационных проектов, с привлечением профессиональных экспертов;
- организация научных и деловых мероприятий, направленных на развитие и повышение уровня управленческих и предпринимательских компетенций в сфере инновационной деятельности.

Учреждение подведомственно Министерству науки и инновационной политики Новосибирской области. Вся информация о деятельности Фонда размещена на сайте fondnid.ru.

Телефон для справок: **(383) 363-70-89**.

Фонд является также оператором презентационно-имиджевого мероприятия Новосибирской области **«Сибирская Венчурная Ярмарка»**, которая проходит ежегодно в рамках международного форума «Технопром».



Драйв и творчество — диалог поколений — наш общий праздник

День Новосибирского Академгородка — ежегодный праздник, учреждённый президиумом Сибирского отделения РАН в 2019 году по инициативе председателя СО РАН академика Валентина Пармона.

11 сентября 2022 года

В основной День Академгородка-2022 на открытых площадках в залах пройдут:

- хакатоны и экспертные сессии,
- лекции для школьников и студентов,
- уличные выставки и творческие мастерские,
- концерты и весёлые старты,
- экскурсии по лабораториям, музеям, институтам и по Новосибирскому научному центру... и не только.

Закончится это всё флэшмобом **#ОбнимиАкадем** и гала-концертом в Доме учёных СО РАН.





В Технопарке новосибирского Академгородка открылась техновыставка «АкадемпаркMADE»

Выставочное пространство разместилось в знаменитом «Атриуме» Центра технологического обеспечения.

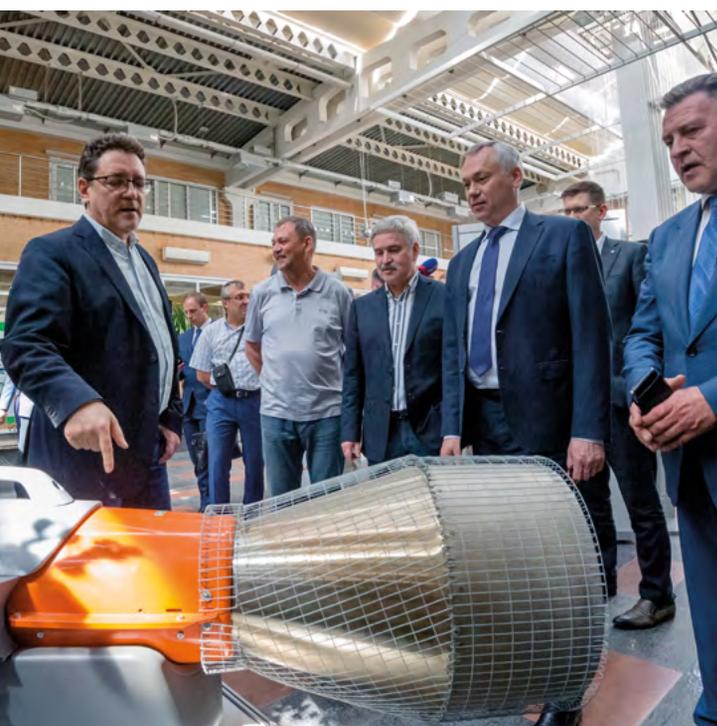


Цель проекта — дать резидентам технопарка возможность наглядно представить потенциальным партнерам и клиентам свои продукты, разработки, компетенции.

Все экспонаты — это рыночные продукты, доступные для приобретения (либо для заказа на производство).

Открытие выставки было приурочено к 15-летию Академпарка.

В церемонии её открытия приняли участие губернатор Новосибирской области **Андрей Травников** и председатель Законодательного Собрания Новосибирской области **Андрей Шимкив**.



Выставка «АкадемпаркMADE» задумана как постоянно действующий проект. Несколько раз в год планируется проводить обновление состава экспонентов.

Подробную информацию можно получить по тел.: **(383) 344-9313** (доп.1071)

Евгений Алексеевич Елгаев, директор промышленного кластера АО «Академпарк»



На сегодняшний день в экспозиции представлены следующие компании-резиденты:

- **ГК «Б1».** Буровые инструменты и детали механизмов, изготовленные с применением технологии вакуумной термообработки.
- **ООО «Инжтех-СМЦ»** (бренд DICTUM). Колесная и гусеничная мини-техника для городского хозяйства с навесным оборудованием для выполнения широкого спектра задач.
- **ООО «Утокс».** Каталитическое устройство для экологически чистого сжигания жидких топлив.
- **НПК «Рэлсиб».** Широкий спектр измерительных приборов промышленного, медицинского и бытового назначения (термометры, реле, датчики, даталоггеры и др.).
- **ГК «Медико-биологический союз».** Широкий спектр реактивов и тест-систем для оперативной диагностики ряда заболеваний, в т.ч. COVID-19.
- **ООО «ЛОГИКС» и «ЛОГИКС Медицинские системы».** Технологии 3D-печати деталей и элементов механизмов, а также медицинских изделий для трансплантологии (элементы костей и суставов).
- **ООО «Техноресурс».** Образцы спортивных снарядов для зимних видов спорта (лыжи, сноуборды), выполненные с использованием собственных разработок в области композитных материалов.

