

ВЕСТНИК КЕМЕРОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Журнал теоретических и прикладных исследований
Издается с 1999 г.

2013 № 3 (55) Т. 3

Журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий», в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук Высшей аттестационной комиссии

УЧРЕДИТЕЛЬ:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кемеровский государственный университет»

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Волчек В. А. – д-р ист. наук, проф., ректор КемГУ (г. Кемерово, Россия) – председатель совета.
Аникин А. Е. – д-р филол. наук, чл.-корр. РАН, Институт филологии РАН (г. Новосибирск, Россия).
Афанасьев К. Е. – д-р физ.-мат. наук, проф., проректор по информатизации КемГУ (г. Кемерово, Россия).
Бабич М. – д-р юр. наук, проф. Баня-Лукского университета (г. Баня Лука, Респ. Сербская, Босния и Герцеговина).
Дружинин В. Г. – д-р биол. наук, проф., проректор по научной работе КемГУ (г. Кемерово, Россия).
Захаров Ю. А. – д-р хим. наук, проф., чл.-корр. РАН, зав. кафедрой химии твердого тела КемГУ (г. Кемерово, Россия).
Конторович А. Э. – д-р геол.-минерал. наук, академик РАН, председатель Президиума Кемеровского научного центра СО РАН (г. Новосибирск, Россия).
Кремер Р. – д-р, проф. Потсдамского университета, главный редактор журнала «Weltrends» (г. Потсдам, Германия).
Лаврик О. И. – д-р хим. наук, чл.-корр. РАН, Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН (г. Новосибирск, Россия).
Милошевич Х. – проф. природно-математического факультета Приштинского университета (г. Косовска Митровица, Сербия).
Молодин В. И. – д-р истор. наук, академик РАН, Институт археологии и этнографии СО РАН (г. Новосибирск, Россия).
Пихица П. В. – д-р филол. наук, Сеульский национальный университет (г. Сеул, Южная Корея).
Суслов В. И. – д-р экон. наук, чл.-корр. РАН, Институт экономики и организации промышленного производства СО РАН (г. Новосибирск, Россия).
Чистякова С. Н. – д-р пед. наук, чл.-корр. РАО, академик-секретарь РАО (г. Москва, Россия).
Шокин Ю. И. – д-р физ.-мат. наук, академик РАН, Институт вычислительных технологий СО РАН (г. Новосибирск, Россия).
Юревич А. В. – д-р психол. наук, чл.-корр. РАН, Институт психологии РАН (г. Москва, Россия).

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Афанасьев К. Е. – д-р физ.-мат. наук, проф., гл. ред., председатель.
Араева Л. А. – д-р филол. наук, проф.
Бибило В. Н. – д-р юр. наук, проф. (Беларусь).
Бобров В. В. – д-р ист. наук, проф.
Данилов Н. Н. – д-р физ.-мат. наук, проф.
Желтов В. В. – д-р филос. наук, проф.
Казин Э. М. – д-р биол. наук, проф.
Касаткина Н. Э. – д-р пед. наук, проф.
Лушников Г. И. – д-р филол. наук, проф.
Митько Н. В. – зам. директора науч. библиотеки.
Мороз А. А. – д-р хим. наук, проф.
Невзоров Б. П. – д-р пед. наук, проф., отв. редактор.
Поплавной А. С. – д-р физ.-мат. наук, проф.
Соколова Я. – канд. филол. наук, проф. (Словакия).
Черненко Т. Г. – д-р юр. наук, проф.
Шабашев В. А. – д-р экон. наук, проф.
Шадрин А. В. – д-р техн. наук, проф.
Щенников В. П. – д-р филос. наук, проф.
Яницкий М. С. – д-р психол. наук, проф.

Редакторы выпуска:

Н. С. Якимова, Л. С. Старикова, В. П. Долгих

Компьютерная верстка – *В. А. Шерина*

BULLETIN OF KEMEROVO STATE UNIVERSITY

Journal of theoretical and applied research
Founded in 1999

2013 № 3 (55) Vol. 3

The Bulletin is included into the "List of leading peer-reviewed journals and issues" which should publish main research results of Doctor's and Candidate's theses by the Higher Attestation Commission

FOUNDER:

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education Kemerovo State University

EDITORIAL ADVISORY BOARD:

V. A. Volchek – Dr. of History, Prof., Rector of Kemerovo State University (Kemerovo, Russia) – Chair.
A. E. Anikin – Dr. of Philology, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Institute of Philology of the Siberian Branch of the RAS (Novosibirsk, Russia).
K. E. Afanasyev – Dr. of Physics and Mathematics, Vice-Rector for Informatization of Kemerovo State University (Kemerovo, Russia).
M. Babic – Dr. of Law, Prof. at Banja Luka University (Banja Luka, Republika Srpska, Bosnia and Herzegovina).
V. G. Druzhinin – Dr. of Biology, Vice-Rector for Science of Kemerovo State University (Kemerovo, Russia).
Yu. A. Zakharov – Dr. of Chemistry, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Head of the Department of Chemistry of Solids of Kemerovo State University (Kemerovo, Russia).
Al. E. Kontorovich – Dr. of Geography and Mineralogy, Academician of the Russian Academy of Sciences, Chairman of the Presidium of Kemerovo Scientific Centre of the Siberian Branch of the RAS (Novosibirsk, Kemerovo, Russia).
R. Kraemer – Dr., Prof. at Potsdam University, Editor-in-Chief of WeltTrends Journal (Potsdam, Germany).
O. I. Lavrik – Dr. of Chemistry, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine of the Siberian Branch of the RAS (Novosibirsk, Russia).
H. Milosevic – Prof. at the Faculty of Science and Mathematics of the University in Pristina, President of Impex Company (Kosovska Mitrovica, Serbia).
V. I. Molodin – Dr. of History, Institute of Archeology and Ethnography of the Siberian Branch of the RAS (Novosibirsk, Russia).
P. V. Pikhitsa – Ph.D., senior researcher at Seoul National University (Seoul, South Korea).
V. I. Suslov – Dr. of Economics, Corresponding Member of the Russian Academy of Education, Institute of Economics and Industrial Engineering of the Siberian Branch of the RAS (Novosibirsk, Russia).
S. N. Chistyakova – Dr. of Pedagogic, Corresponding Member of the Russian Academy of Education, Academic Secretary of the RAE (Moscow, Russia).
Yu. I. Shokin – Dr. of Physics and Mathematics, Academician of the Russian Academy of Sciences, Institute of Computational Technologies of the Siberian Branch of the RAS (Novosibirsk, Russia).
A. V. Yurevich – Dr. of Psychology, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Institute of Psychology of the RAS (Moscow, Russia).

EDITORIAL BOARD:

K. E. Afanasyev – Dr. of Physics and Mathematics, Prof., Editor-in-Chief – Chair.
L. A. Araeva – Dr. of Philology, Prof.
V. N. Bibilo – Dr. of Law, Prof. (Belarus).
V. V. Bobrov – Dr. of History, Prof.
N. N. Danilov – Dr. of Physics and Mathematics, Prof.
V. V. Zheltov – Dr. of Philosophy, Prof.
E. M. Kazin – Dr. of Biology, Prof.
N. E. Kasatkina – Dr. of Pedagogic, Prof.
G. I. Lushnikova – Dr. of Philology, Prof.
N. V. Mitko – Deputy Director of Scientific Library
A. A. Moroz – Dr. of Chemistry, Prof.
B. P. Nevzorov – Dr. of Pedagogic, Prof., Executive Editor.
A. S. Poplavnoy – Dr. of Physics and Mathematics, Prof.
Ya. Sokolova – Candidate of Philology, Prof. (Nitra, Slovakia).
T. G. Chernenko – Dr. of Law, Prof.
V. A. Shabashev – Dr. of Economics, Prof.
A. V. Shadrin – Dr. of Technical Science, Prof.
V. P. Shchennikov – Dr. of Philosophy, Prof.
M. S. Yanitskiy – Dr. of Psychology, Prof.

Issue editor:

N. S. Yakimov, L. S. Starikova, V. P. Dolgikh

Computer layout – *V. A. Sherina*

Журнал издается по решению редакционно-издательского совета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кемеровский государственный университет».

Выходит 1 раз в квартал

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).

Свидетельство о регистрации:
ПН ФС77-40023 от 04.06.2010 г.

Адрес редакции:

650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6, к. 1212.
Тел.: (3842) 58-13-01
Факс: (3842) 58-38-85
E-mail: vestnik@kemsu.ru
Адрес сайта:
http://www.kemsu.ru/kemsu_info/science/bulletin.htm

Адрес издателя:

650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6.
Тел.: 8(3842) 58-28-39
Факс: 8(3842) 58-12-26
E-mail: rector@kemsu.ru

Подписные индексы:

Объединенный каталог «Пресса России» – 42150

Журнал представлен в открытом доступе на сайте Российской универсальной научной электронной библиотеки и включен в реферативную базу данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

<http://elibrary.ru>

Ни одна из частей журнала либо издание в целом не могут быть перепечатаны без письменного разрешения авторов или издателя.

Printed by the decision of Scientific Editorial Publishing Council of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education Kemerovo State University

Issued once a quarter

The Journal is registered in the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology and Mass Communications (Roskomnadzor)

Certificate of registration:
ПН ФС77-40023 of 04.06.2010

Editorial Office Address:

650043, Kemerovo, 6 Krasnaya St., room 1212.
Tel.: 8 (3842) 58-13-01
Fax: 8 (3842) 58-38-85
E-mail: vestnik@kemsu.ru
Web-site:
<http://www.kemsu.ru/science/bulletin.htm.en>

Publisher Address:

650043, Kemerovo, 6 Krasnaya St.
Tel.: (3842) 58-28-39
Fax: (3842) 58-12-26
E-mail: rector@kemsu.ru

Subscription indices:

42150 – in the United catalogue "The Press of Russia"

Free access to the Journal is provided at the website of the Russian Universal Scientific Electronic Library. The Journal is included into the database of the "Russian Science Citation Index".

<http://elibrary.ru>

No part of the Journal can be republished without the permission of the authors or the publisher.

СОДЕРЖАНИЕ / CONTENTS

МАТЕМАТИКА

- 6 *Афанасьев К. Е., Стуколов С. В.* Численное моделирование работы опытового генератора одиночных поверхностных волн
- 15 *Гарайшина И. Р., Лобова М. С., Назаров А. А.* Исследование трехфазной системы массового обслуживания методом просеянного потока

ФИЗИКА

- 22 *Нефёдова Д. С., Николаева Е. В., Поплавной А. С., Федорова Т. П.* Особенности структуры и физических свойств некоторых супер-ионных кристаллов
- 31 *Ханефт А. В., Долгачев В. А., Дугинов Е. В., Иванов Г. А.* Критерии зажигания энергетических материалов коротким лазерным и электронным импульсами

ФИЛОЛОГИЯ

- 39 *Апукhtина А. Г., Сергеева Н. М.* Гендерные стереотипы в оценке интеллектуальной активности человека в политическом дискурсе (на материале публичных выступлений В. В. Жириновского и обсуждения избирателей в социальных сетях)
- 43 *Юртаева И. А.* Толстовское вероучение: уроки и практика. Об истории толстовской коммуны «Жизнь и труд»

ХИМИЯ

- 49 *Адуев Б. П., Гречин С. С., Лисков И. Ю.* Исследование характеристик взрывного разложения кристаллов тетранитропентаэритрита и гексогена
- 54 *Алукер Э. Д., Кречетов А. Г., Митрофанов А. Ю.* Лазерное инициирование тэна: режим резонансного фотоинициирования
- 61 *Вертелецкая Н. Ю., Левченко Л. М., Шавинский Б. М.* Физико-химическое исследование каменных углей
- 66 *Воропай А. Н., Колмыков Р. П., Манина Т. С., Барнаков Ч. Н., Иванов А. В., Самаров А. В.* Получение Ni/C композита и исследование особенностей его формирования на пористом углеродном носителе
- 70 *Жайкенова А. Т., Уйткыбаева С. Н., Шенсизбаева А. Б., Бажанова М. А., Ешова Ж. Т., Каирбеков Ж. К., Акбаева Д. Н., Полимбетова Г. С.* Гуминовые кислоты как модификаторы в реакциях жидкофазного окисления жёлтого фосфора
- 77 *Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Датий К. А., Додонов В. М., Карпушкина Ю. В.* Получение и некоторые свойства наноразмерных порошков системы Fe–Co–Ni

MATEMATICS

- 6 *K. E. Afanasiev, S. V. Stukolov.* Numerical simulation of experimental generator of single surface waves
- 15 *I. R. Garayshina, M. S. Lobova, A. A. Nazarov.* Investigation of three-phase queuing systems with the method of sifted flow

PHYSICS

- 22 *D. S. Nefyodova, E. V. Nikolaeva, A. S. Poplavin, T. P. Fedorova.* Structure and physical properties of some superionic crystals
- 31 *A. V. Khanef, V. A. Dolgachev, E. V. Duginov, G. A. Ivanov.* Criteria of energetic materials ignition by short laser and electron pulses

PHILOLOGY

- 39 *A. G. Apukhtina, N. M. Sergeeva.* Gender stereotypes in assessments of a person's intellectual activity in the political discourse (the example of V. V. Zhirinovskiy's public speeches and voters' discussions in social networks)
- 43 *I. A. Yurtaeva.* Tolstoy's doctrine: lessons and practice. The history of Tolstoyan "Life and Labour" Commune

CHEMISTRY

- 49 *B. P. Aduiev, S. S. Grechin, I. Yu. Liskov.* Investigation of the characteristics of PETN and RDX crystals explosive decomposition
- 54 *E. D. Aluker, A. G. Krechetov, A. Yu. Mitrofanov.* Laser initiation of petn: selective photoinitiation regime
- 61 *N. Yu. Verteletskaya, L. M. Levchenko, B. M. Shavinsky.* Physico-chemical research of coals
- 66 *A. N. Voropay, R. P. Kolmykov, T. S. Manina, Ch. N. Barnakov, A. V. Ivanov, A. V. Samarov.* Ni/C composite preparation and investigation of the characteristics of its formation on porous carbon support
- 70 *A. T. Zhaykenova, S. N. Uytkybaeva, A. B. Shensizbaeva, M. A. Bazhanova, Zh. T. Eshova, Zh. K. Kairbekov, D. N. Akbaeva, G. S. Polimbetova.* Humic acids as modifiers in reactions of liquid-phase oxidation of yellow phosphorus
- 77 *Yu. A. Zakharov, V. M. Pugachev, K. A. Daty, V. M. Dodonov, Yu. V. Karpushkina.* Study of products of Fe–Co–Ni nanoscale systems synthesis

- 80 *Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Попова А. Н., Ростовцев Г. А., Богомяков А. С.* Структурные и магнитные свойства наноразмерной системы Fe-Co
- 82 *Кадырова А. Б., Маркабаева А. Г., Ешова Ж. Т., Каирбеков Ж. К., Акбаева Д. Н.* Исследование каталитических свойств гуминовых кислот в реакциях жидкофазного окисления сульфита натрия
- 88 *Лузгарев А. С., Ткаченко Т. Б., Мороз А. А., Лузгарев С. В.* Получение дисперсий углеродных материалов в растворах полидиметилсилоксанового каучука
- 91 *Лузгарев С. В., Шевелева Ю. А., Денисов В. Я., Лузгарев А. С.* Фотохимические превращения антрахинона и его производных в полидиметилсилоксановой матрице
- 94 *Мессерле В. Е., Устименко А. Б., Меркулова Е. А.* Исследование химической активности активированных углей микропола
- 100 *Павелко Н. В., Сименюк Г. Ю., Манина Т. С., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Захаров Ю. А.* Получение наноструктурированных металл-углеродных композитов на основе углеродных матриц
- 104 *Салиев А. Н., Левченко А. Г., Яковенко Р. Е., Нарочный Г. Б., Земляков Н. Д., Савостьянов А. П.* Лабораторная установка газификации углеродсодержащих материалов под давлением
- 108 *Свиридова Е. Н., Иванова Н. В.* Аналитический контроль в синтезе наноразмерных систем на основе меди и металлов подгруппы железа
- 113 *Фурега Р. И., Адиев Б. П., Нурмухаметов Д. Р.* Лазерное инициирование смеси тетранитропентаэритрита и энергоемких наночастиц металлов и соединений

ЭКОНОМИКА

- 119 *Морозова Е. А., Бельчик Т. А., Головина О. В., Кочнева О. П., Лузгарева О. И., Мухачева А. В., Пастухова Е. Я., Сухачева А. В.* Социологическая оценка результативности социальной политики на региональном и муниципальном уровне

ПЕРСОНАЛИИ

- 125 *Захаров Ю. А.*
- 127 Информация для авторов
- 129 Подписка на «Вестник КемГУ»

- 80 *Yu. A. Zakharov, V. M. Pugachev, A. N. Popova, G. A. Rostovtsev, A. S. Bogomyakov.* Fe-Co nanoscale systems: structure and magnetic properties
- 82 *A. B. Kadyrova, A. G. Markabaeva, Zh. T. Eshova, Zh. K. Kairbekov, D. N. Akbaeva.* Study of humic acids catalytic properties in reactions of sodium sulfite liquid-phase oxidation
- 88 *A. S. Luzgarev, T. B. Tkachenko, A. A. Moroz, S. V. Luzgarev.* Production of carbon materials dispersions in polydimethylsiloxane rubber solutions
- 91 *S. V. Luzgarev, J. A. Sheveleva, V. J. Denisov, A. S. Luzgarev.* Photochemical transformations of anthraquinone and its derivatives in polydimethylsiloxane matrix
- 94 *V. E. Messerle, A. B. Ustimenko, E. A. Merkulovala.* Research of the chemical activity of micropulverized activated coal
- 100 *N. V. Pavelko, G. Yu. Simenyuk, V. M. Pugachev, V. G. Dodonov, T. S. Manina, Yu. A. Zakharov.* Obtaining nanostructured metal-carbon composites on the basis of carbon matrices
- 104 *A. N. Saliev, A. G. Levchenko, R. E. Yakovenko, G. B. Narochny, N. D. Zemlyakov, A. P. Savostianov.* Laboratory unit for carbon-containing materials gasification under pressure
- 108 *E. N. Sviridova, N. V. Ivanova.* Analytical control in the synthesis of nano-scale systems based on copper and the iron group metals
- 113 *R. I. Furega, B. P. Aduev, D. R. Nurmukhame-tov.* Laser initiation of the mixture of tetranitropentaeritrit with metals and compounds energetic nanoparticles

ECONOMICS

- 119 *E. A. Morozova, T. A. Belchik, O. V. Golovina, O. P. Kochneva, O. I. Luzgareva, A. V. Mukhacheva, E. Y. Pastukhova, A. V. Sukhacheva.* Sociological assessment of social policy effectiveness on regional and municipal level

PERSONALIA

- 125 *Yury A. Zaharov*
- 127 Information for authors
- 129 Subscribe to Bulletin of KemSU

Кемеровский государственный университет в 2013 – 2014 годах отмечает двойной юбилей: 60 лет КГПИ и 40 лет КемГУ.

Редакционный совет и редакционная коллегия журнала «Вестник КемГУ» поздравляют научно-педагогический коллектив, аспирантов и студентов КемГУ с юбилеем!

Научные публикации настоящего выпуска посвящены юбилею вуза: в нем представлены работы выполненные учеными КемГУ при финансовой поддержке грантами Министерства образования и науки Российской Федерации.

МАТЕМАТИКА

УДК 532.5

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ОПЫТОВОГО ГЕНЕРАТОРА ОДИНОЧНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОЛН

К. Е. Афанасьев, С. В. Стуколов

NUMERICAL SIMULATION OF EXPERIMENTAL GENERATOR OF SINGLE SURFACE WAVES

K. E. Afanasiev, S. V. Stukolov

Работа выполнена в рамках государственного задания на проведение научно-исследовательских работ (проект 1.3368.2011).

В работе представлена численная модель работы опытового волнопродуктора (генератора) одиночных волн. Численное моделирование выполнено на основе использования метода граничных элементов, экспериментальные данные получены в лаборатории морских и гидротехнических сооружений (Филиал ОАО “26-й ЦНИИ”, Санкт-Петербург). Приводятся результаты сравнения экспериментального и численного моделирования трансформации одиночных волн на пологом откосе. Полученная численная модель работы опытового волнопродуктора будет использована при исследовании взаимодействия поверхностных волн с береговыми сооружениями современными бессеточными численными методами, как альтернатива проведения дорогостоящих лабораторных экспериментов.

The paper presents a numerical model of the wavemaker of single surface waves. Numerical simulations were performed with boundary element method, the experimental data were obtained in the Laboratory of Hydrowave Equipment (Branch of ОАО “26th Central Research Institute” (St. Petersburg)). The paper presents the results of comparing experimental and numerical modeling of the transformation of single waves on a flat slope. The resulting model of the wavemaker will be used to study the interaction between waves surface and onshore facilities with meshless numerical methods, as an alternative to costly laboratory experiments.

Ключевые слова: численное моделирование, поверхностные волны, волнопродуктор, метод граничных элементов.

Keywords: numerical simulation, surface waves, wavemaker, boundary element method.

Введение

Волны цунами оказывают разрушительное действие на морские побережья и морские гидротехнические сооружения. Источниками их появления служат подводные землетрясения, взрывы вулканических островов, извержения подводных вулканов, обвалы и оползни, взрывы в воде и некоторые другие явления. Большая часть цунами вызывается подводными землетрясениями. Основное место их формирования – Тихий океан. Достаточно полный обзор по гидродинамике волн цунами приведен в монографии Е. Н. Пелиновского [1]. В настоящее время созданы и активно используются теоретические модели генерации, распространения, трансформации и наката волн цунами на береговую линию. В лабораторных и численных исследованиях волну цунами можно моделировать в виде уединенной волны или солитона.

В современных теоретических исследованиях, посвященных трансформации длинных волн, наиболее известными являются модели Грина-Нагди [2], Железняк-Пелиновского [3] и Алешкова [4]. В России многочисленные теоретические исследования в изучении волн цунами проводятся представителями новосибирской школы академика Ю. И. Шокина (Л. Б. Чубаров, З. И. Федотова, Г. С. Хакимзянов и др.) [5; 6].

В Кемеровском государственном университете на протяжении многих лет ведется разработка численных методов решения задач динамики жидкости со свободными границами. Для исследования взаимодействия уединенных волн с береговыми сооружениями и препятствиями применяется технология методов граничных элементов [7]. Также начаты работы по исследованию и развитию условно-бессеточных и

бессеточных методов для решения задач динамики несжимаемой жидкости со свободными границами, в которых происходят существенные деформации расчетной области, сопровождаемые разрывами основных характеристик течения. Среди условно-бессеточных методов можно отметить метод естественных соседей [8], среди полностью бессеточных – Smooth Particle Hydrodynamics (SPH) [9].

В лаборатории морских и гидротехнических сооружений (филиал ОАО “26-й ЦНИИ”, Санкт-Петербург) на протяжении более 30 лет экспериментальными и теоретическими методами исследуется трансформация волн на акваториях бухт, воздействие их на гидротехнические и береговые сооружения. Создана научная школа под руководством профессора Ю. З. Алешкова, представителями которой являются петербургские авторы статей [10; 11; 12].

В 2010 году между КемГУ и лабораторией морских и гидротехнических сооружений (филиал ОАО «26-й ЦНИИ», Санкт-Петербург) подписано соглашение о научно-техническом сотрудничестве. В рамках соглашения коллектив, руководимый профессором К. Е. Афанасьевым, осуществляет математическое моделирование задач динамики жидкости со свободными границами, разработанными численными методами, а коллектив питерских коллег проводит аналогичные исследования путем проведения экспериментов на оборудовании гидроволновой лаборатории. Плюсы очевидны для каждой из сторон: представители КемГУ имеют доступ к экспериментальным данным для верификации разрабатываемых численных методов, а сотрудники гидроволновой лаборатории имеют возможность получать результаты численного моделирования для уменьшения количества проводимых дорогостоящих экспериментов.

На первом этапе работ актуальной задачей стало сопоставление получаемых результатов экспериментального и математического моделирования [13]. В качестве начальных данных при численном моделировании задавалась уединенная волна [7], в эксперименте волна продуцировалась волнопродуктором и имела вид ярко выраженного основного волнового сгустка с мощным “хвостовым” сопровождением из волн малой амплитуды. Расхождение в задании начальных данных приводит к существенному расхождению

получаемых результатов взаимодействия волн с береговыми конструкциями.

В связи с этим была разработана численная модель работы опытового волнопродуктора, что позволило получать аналогичные экспериментальным начальные данные для математического моделирования исследуемых явлений [14]. Данная работа была выполнена в рамках первого этапа “Исследование процесса генерации волнопродуктором нелинейных волн в несжимаемой жидкости и их последующем распространении” государственного задания на проведение научно-исследовательских работ “Исследование воздействия весовой жидкости на закрепленные и плавающие конструкции и береговые сооружения” (проект 1.3368.2011).

1. Приближение генерируемой волны солитоном

В лабораторных условиях одиночная волна генерировалась вакуумным волнопродуктором в гидроволновом лотке длиной 40 м, шириной 1 м и высотой стенок 1,2 м. Высота одиночной волны варьировалась в диапазоне от 7 см до 20 см при уровне невозмущенной жидкости, равном 55 см. Заложение откоса α составляло 1:50 (рис. 1).

Ввиду того, что генерируемая волна имеет большую длину, можно пренебречь влиянием вязкости и рассматривать задачи в постановке, основанной на модели идеальной несжимаемой жидкости.

На рис. 2 приведена модельная схема расчетной области. Общепринятой практикой при проведении численных расчетов является обезразмеривание величин, входящих в формулировку задачи. В качестве характерных размерных величин взяты глубина бассейна (H) и ускорение свободного падения (g). На рис. 2 приведены безразмерные глубина бассейна, длина откоса и их размерные величины в скобках. Область течения D ограничена твердой границей C_2 , состоящей из левой стенки, горизонтального дна и откоса. Свободная граница C_1 в начальный момент времени соответствует уединенной волне, геометрия которой получена на основе решения стационарной задачи в нелинейной постановке [7].

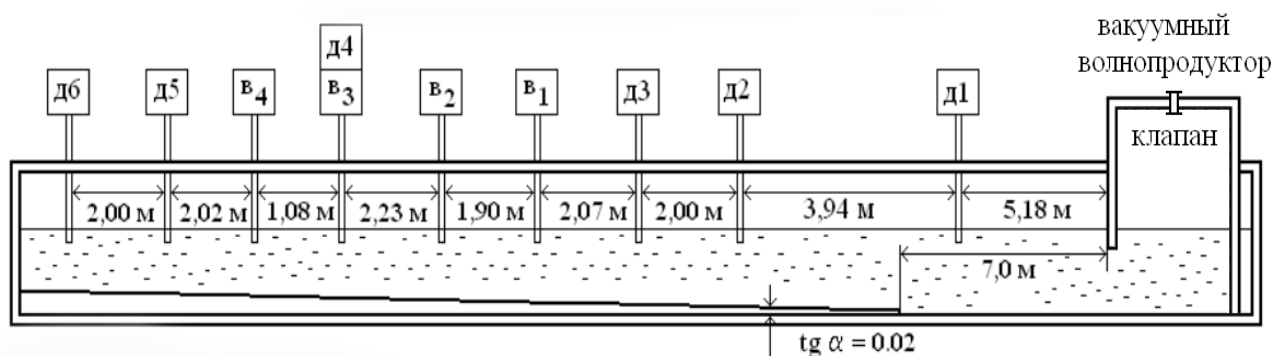


Рис. 1. Геометрия размещения волномеров ($V_1 - V_4$) и датчиков давления ($D_1 - D_6$)

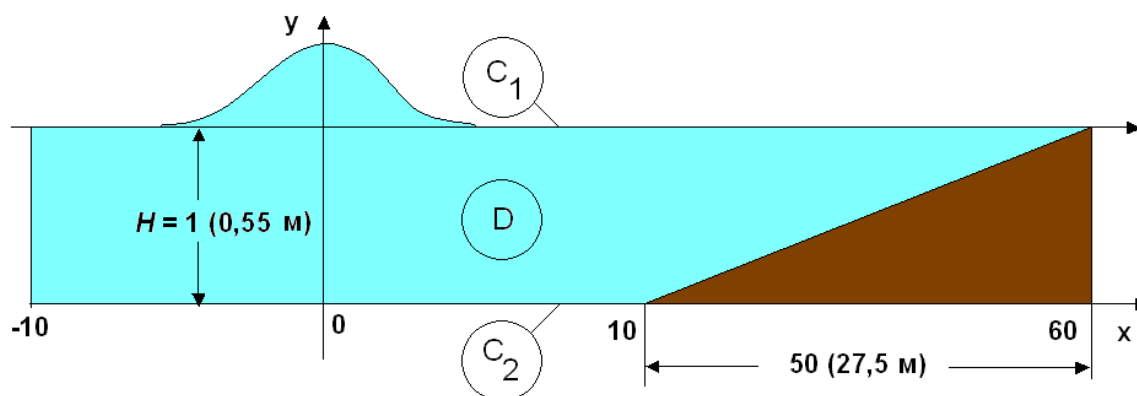


Рис. 2. Схема расчетной области

Моделирование осуществлялось в потенциальной постановке.

В расчетной области течения D, ограниченной поверхностями C_1 и C_2 , решается уравнение Лапласа:

$$\Delta\phi = 0, X(x, y) \in D. \quad (1)$$

На твердых границах ставится условие непротекания:

$$\frac{\partial\phi}{\partial n} = 0, X(x, y) \in C_2. \quad (2)$$

На свободной границе выполняются кинематическое и динамическое условия:

$$\frac{dx}{dt} = \Delta\phi, X(x, y) \in C_1, \quad (3)$$

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} - \frac{1}{2}|\nabla\phi|^2 + y = 0, X(x, y) \in C_1. \quad (4)$$

По заданному первоначальному положению свободной поверхности и распределению потенциала на ней требуется найти положение свободной границы, динамические и кинематические характеристики течения в последующие моменты времени.

Численное решение было получено методом граничных элементов. Подробное описание алгоритма метода граничных элементов применительно к решению задач взаимодействия уединенных волн с препятствиями можно найти в работе [15].

Таблица 1

Зависимость амплитуды волны от величины набора воды в волнопродуктор

Эксперимент	Величина набора воды в волнопродуктор (см)	Безразмерный набор воды	Высота вышедшей волны (см)	Безразмерная амплитуда
1	8	0,345	7,3	0,1327
2	9	0,364	7,6	0,1381
3	14	0,455	9,2	0,1673
4	20	0,564	11,2	0,2036
5	21	0,582	11,2	0,2036
6	22	0,6	11,6	0,211
7	33,5	0,81	14,7	0,267

В таблице 1 приведены амплитуды генерируемых в эксперименте одиночных волн. Для сравнения с результатами численного моделирования экспериментальные данные обезразмеривались. При численном моделировании амплитуда уединенной волны была взята равной 0,2, что соответствует 4-му эксперименту.

Сравнение проводилось по значениям волномеров $B_1 - B_4$ (рис. 1).

Сравнение опытных и численных результатов производилось следующим образом.

— Экспериментальные данные приводились к безразмерному виду.

— Для сравниваемой величины (возвышение свободной поверхности) определялся момент времени t_0 , в который достигалось максимальное значение в показаниях наиболее близко расположенного к волнопродуктору датчика.

— По значению t_0 синхронизировалось время в численном моделировании.

На рис. 3а приведено сравнение высот проходящих волн для безразмерной амплитуды начальной волны $A = 0,2$. На рис. 3б приведено сравнение по первому волномеру.

Расхождение результатов можно объяснить различными начальными данными: в численных расчетах начальные данные соответствуют уединенной волне, полученной из решения соответствующей стационарной задачи, а в экспериментах, судя по записям волномеров, основной волновой сгусток имеет вид, близкий к солитонному, однако наблюдается и цуг волн меньшей амплитуды, движущихся вслед за основной волной.

Несмотря на данное обстоятельство, экстремумы сравниваемых экспериментальных и расчетных величин достигаются примерно в одинаковое время. Мак-

симальное относительное отклонение экстремальных значений возвышения поверхности составляет около 6 %.

При взаимодействии экспериментально полученной одиночной волны с береговыми конструкциями “хвостовое” ее сопровождение существенно влияет на

кинематический характер течения и ее динамическое воздействие на береговые конструкции. Поэтому в численном моделировании возникла необходимость моделирования работы вакуумного волнопродуктора для идентичного экспериментально заданию волн.

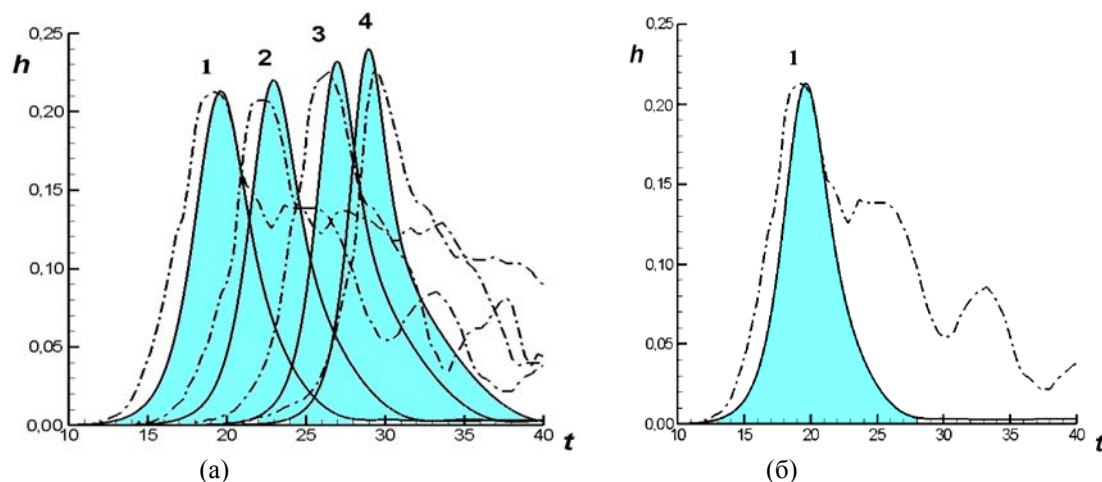


Рис. 3. Графики изменения значений волномеров

a – ($V_1 - V_4$), б – волномера V_1 . Штрихпунктирная линия – данные эксперимента, сплошная – численные результаты. Номер кривой соответствует номеру датчика

2. Моделирование работы волнопродуктора без учета изменения давления газа внутри его камеры

На рис. 4 приведена схема работы волнопродуктора: насосом откачивается воздух до достижения требуемой высоты жидкости в колоколе, затем открывается заслонка и воздух проникает в колокол, а жидкость из колокола под действием силы тяжести истекает в лоток, создавая длинную волну. Зависимость амплитуды генерируемой волны от высоты набора жидкости в волнопродуктор приведена в таблице 1.

От экспериментаторов были получены все размерные характеристики волнопродуктора: линейные

размеры бака волнопродуктора, конструкция и размеры заслонки. Существенным недостатком экспериментальных данных являлось отсутствие какой-либо информации о характеристиках течения внутри камеры волнопродуктора: изменение давления на свободной поверхности, положения свободной поверхности от времени и т. д. Судить о качестве предложенной модели волнопродуктора можно было только по зависимости генерируемых амплитуд волн от набора воды в колокол.

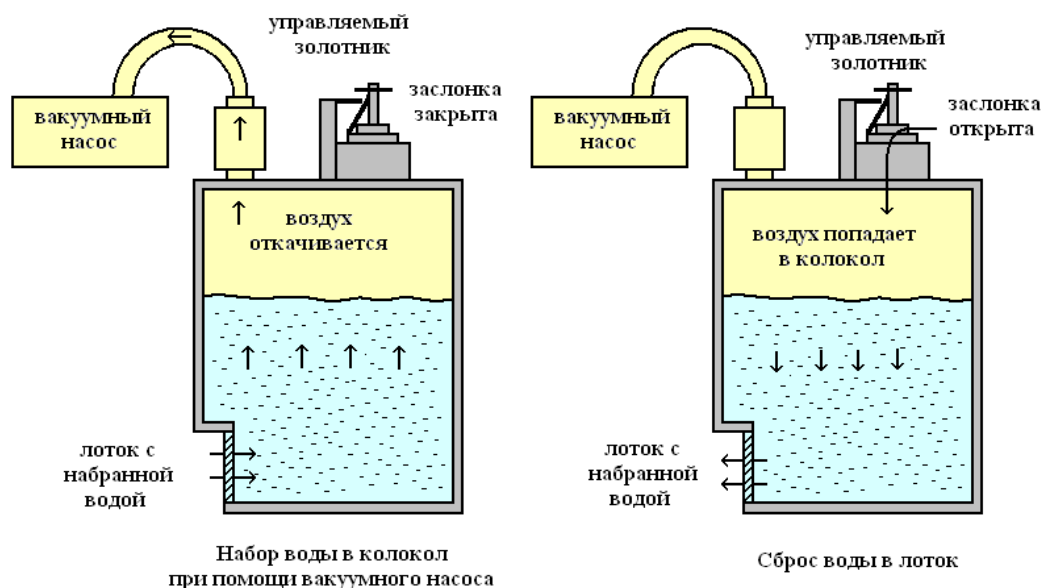


Рис. 4. Схема работы вакуумного волнопродуктора

На первом этапе моделирования выполнены расчеты без учета втекания воздуха через заслонку волнопродуктора. Схема расчетной области приведена на рис. 5. Внешняя твердая граница C_2 , твердая граница C_4 – стенка камеры волнопродуктора, C_1 – поверхность жидкости в гидроволновом лотке, C_3 – поверхность жидкости в камере волнопродуктора. Давление на свободной поверхности в лотке и в колоколе принималось атмосферное. В краевой задаче (1) – (4) условие непротекания (2) ставится на C_2 , C_4 , а условия (3) – (4) на C_1 , C_3 . В начальный момент времени задается высота набора воды в колокол – h , истечение жидкости из колокола происходит под действием силы тяжести без изменения давления воздуха внутри колокола.

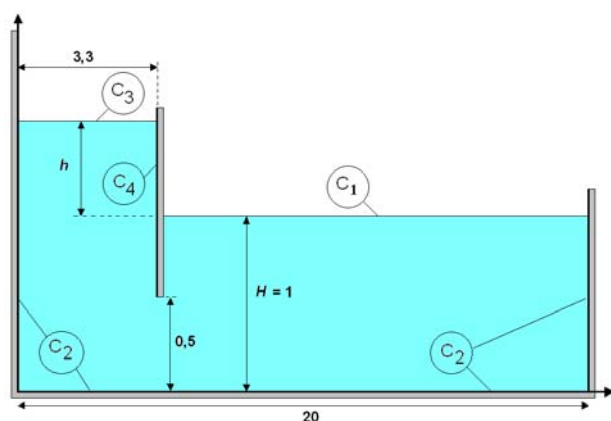


Рис. 5. Схема расчетной области

На рис. 6 приведено сравнение экспериментальных и расчетных амплитуд генерируемых волн в зависимости от высоты набора воды в колокол. Из рисунков видно, что расчетных значений высот волн больше экспериментальных при одинаковых высотах набора воды в колокол.

На рис. 7а приведено сравнение высот волн в местах размещения волномеров при амплитуде исходной

волны $A = 0,2$. В эксперименте высота набора воды в колокол задавалась 0,6, а в расчетах для получения той же амплитуды сгенерированной волны – 0,3. На рис. 7б приведено сравнение по первому волномеру. Можно отметить, что в численном моделировании появилось “хвостовое” сопровождение основной волны, однако оно гораздо ниже, чем полученное в эксперименте.

Анализ проведенных расчетов показал, что в колоколе продолжительное время давление ниже атмосферного и для адекватного моделирования работы волнопродуктора требуется учитывать втекание воздуха в колокол через заслонку.

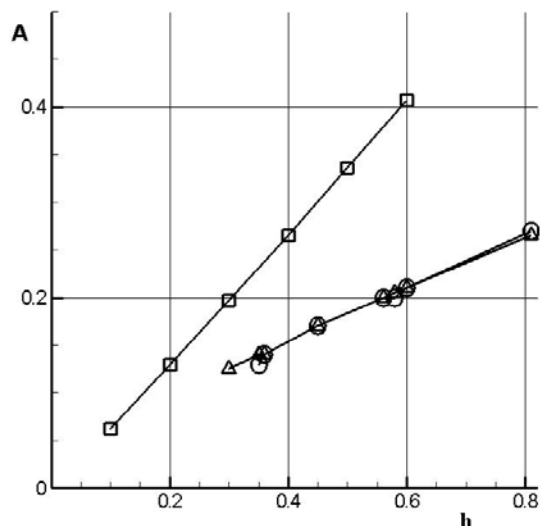


Рис. 6. Сравнение зависимости амплитуды A создаваемой волны от высоты h набора жидкости в волнопродуктор: $\circ$ – экспериментальные данные, $\square$ – данные, полученные без учета втекания воздуха через заслонку, Δ – данные, полученные с учетом втекания воздуха через заслонку волнопродуктора

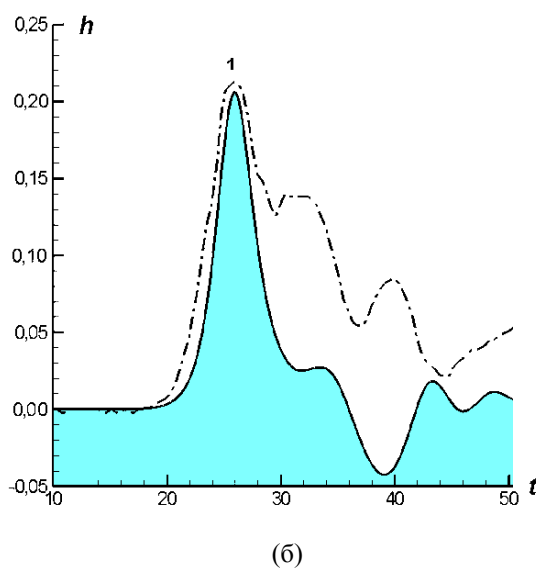
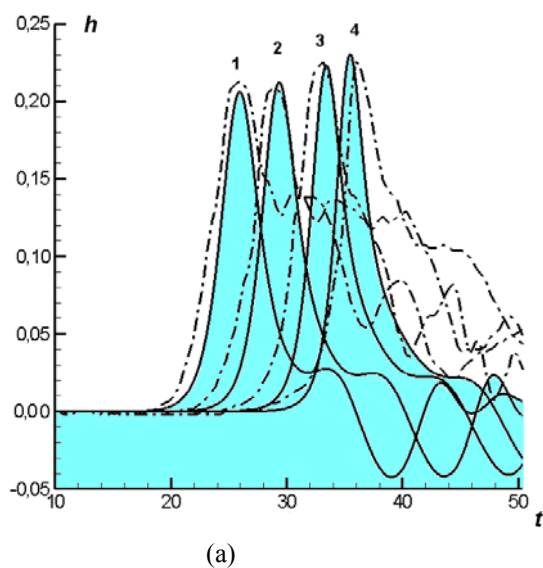


Рис. 7. Графики изменения значений волномеров а – $(B_1 - B_4)$, б – волномера B_1 . Штрихпунктирная линия – данные эксперимента, сплошная – численные результаты

3. Моделирование работы волнопродуктора с учетом изменения давления воздуха при открытии заслонки

Так как в эксперименте при открытии заслонки воздух проникает в колокол с некоторым затруднением, то можно предположить, что в колоколе довольно продолжительный отрезок времени атмосфера разреженная. Без учета изменения с течением времени давления воздуха в волнопродукторе нельзя получить удовлетворительного качественного и количественного совпадения результатов численного и экспериментального моделирования (давление входит в условие на свободной границе и в лотке, и в волнопродукторе).

На свободной границе в лотке ставится прежнее граничное условие:

$$\frac{d\phi}{dt} - \frac{1}{2} |\nabla \phi|^2 + y = 0, \quad x(x, y) \in C_1,$$

а на свободной границе в волнопродукторе с учетом давления, отличного от атмосферного:

$$\frac{d\phi}{dt} - \frac{1}{2} |\nabla \phi|^2 + y + p_e = 0, \quad x(x, y) \in C_3. \quad (5)$$

В начальный момент времени задается высота набора воды в колокол – h , истечение жидкости из колокола происходит под действием силы тяжести с учетом изменения давления воздуха внутри колокола. Таким образом, требуется на каждом шаге по времени определять давление воздуха в волнопродукторе для подстановки в граничное условие (5).

Следует обратить внимание на то, что гидродинамическая задача решается в безразмерной постановке, а задача нахождения давления воздуха в камере волнопродуктора – в размерной.

Предположим, что процесс изменения характеристик газа баротропный (температура – постоянная), клапан, выпускающий воздух в камеру волнопродуктора, представляет собой круглое отверстие (рис. 8). В таблице 2 приведены принятые характеристики воздуха.

Таблица 2

Принятые характеристики воздуха

Уравнение состояния	$pV = RT \frac{m}{M}$
Молярная масса для воздуха	$M = 0,029 \text{ кг / моль}$
Молярная газовая постоянная	$R = kN_A = 8,314 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{K)}$
Атмосферное давление	$p = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм.рт.ст.}$
Температура	$T = 293,15 \text{ K} = 20^\circ \text{C}$
Плотность воздуха при заданном атмосферном давлении	$\rho = 1,2056 \text{ кг / м}^3$

Алгоритм расчета, моделирующий работу вакуумного волнопродуктора, можно представить в следующем виде.

1) Задаем высоту набора воды в волнопродукторе (h), определяем давление на свободной границе в волнопродукторе (p_e).

Данное давление необходимо создавать в волнопродукторе для удержания воды на заданном уровне. Давление в волнопродукторе в зависимости от высоты набора воды можно найти из интеграла Бернулли для жидкости. Так как в начальный момент жидкость покоится, то движение можно принять за стационарное. Соединим линией точку на поверхности в волнопродукторе с точкой на поверхности в лотке (рис. 8). Выпишем уравнение Бернулли:

$$\frac{V_e^2}{2} + gy_e + \frac{p_e}{\rho} = \frac{V_a^2}{2} + gy_a + \frac{p_a}{\rho}.$$

Так как скорости в обеих точках равны нулю, зная атмосферное давление и высоту набора воды в волнопродуктор, можем определить давление воздуха на поверхности жидкости в волнопродукторе:

$$p_e = p_a - g\rho(y_e - y_a).$$

2) Из уравнения состояния (табл. 2) определяется плотность воздуха в волнопродукторе по формуле:

$$\rho_e = \frac{p_e M}{RT}.$$

3) Объем определяется из геометрических размеров волнопродуктора и высоты набора воды в колокол:

$$V = 3,3 \cdot 1,75 \cdot (2,9 - (y_e - y_a)).$$

4) По найденному объему и плотности определяется масса воздуха в волнопродукторе.

5) Определяется скорость втекания воздуха через клапан.

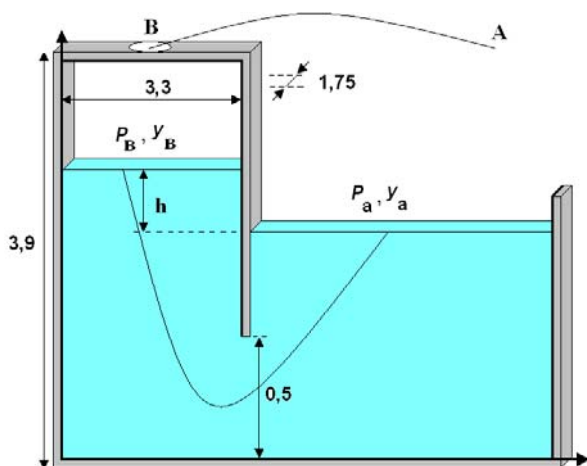


Рис. 8. Схема расчетной области

В точке В, расположенной на горловине отверстия (рис. 8), предполагается, что действуют характеристики (давление, плотность, масса) волнопродуктора. В точке А, расположенной вдали от горловины отверстия, но на одной высоте с точкой В, предполагается, что действуют атмосферные характеристики, причем точку берем достаточно далеко, чтобы скорость в ней была нулевой. Процесс втекания воздуха через клапан на достаточно малом промежутке времени можно считать стационарным (весь процесс – квазистационарным), соответственно можно воспользоваться интегралом Бернулли:

$$\frac{V_B^2}{2} + g y_B + \int_B^A \frac{dP}{\rho} = \frac{V_A^2}{2} + g y_A.$$

После подстановки в данное уравнение нулевой скорости в точке А выражения из уравнения состояния для плотности $\rho = \frac{PM}{RT}$ получаем формулу для

определения скорости втекания воздуха на горловине клапана:

$$V_B^2 = \frac{RT}{M} \ln \left(\frac{P_A}{P_B} \right).$$

Выражение справа может быть отрицательным, в численных расчетах оно бралось по модулю, а знак скорости втекания воздуха определяется на основе сравнения давления в волнопродукторе с атмосферным.

6) Определяется масса проникающего в волнопродуктор воздуха за расчетный шаг по времени через известные значения площади отверстия клапана, скорости втекания и плотности атмосферного воздуха.

Пусть S – площадь отверстия клапана (ее надо будет подбирать на основе сравнения с экспериментом). Тогда можем определить массу втекающего газа за шаг по времени Δt :

$$m_1 = \rho_A \cdot (V_B \cdot S \cdot \Delta t).$$

Так как при решении гидродинамической задачи используются безразмерные переменные, а для определения давления внутри волнопродуктора – размерные, необходимо использовать размерный шаг по времени. Связь с безразмерным шагом по времени следующая:

$$\Delta t_{разм} = \Delta t_{безразм} \sqrt{\frac{h}{g}}.$$

7) Внутри волнопродуктора переопределяется плотность воздуха с учетом возросшей массы при прежнем объеме.

8) Из уравнения состояния баротропного газа определяется его давление внутри волнопродуктора.

9) Находится значение безразмерного давления, которое подставляем в условие на свободной границе жидкости в волнопродукторе (5). Выполняется шаг по времени в методе граничных элементов (определяется положение свободной границы и распределение функций, описывающих течение).

Связь между размерным и безразмерным давлением следующая:

$$P_{безразм} = \frac{P_6 - 91515}{101325 - 91515} - 1.$$

В данной формуле использованы значения атмосферного давления $P_{атм} = 101325 \text{ Па}$ и давления (91515 Па) , при котором высота набора воды равна 1.

10) Так как положение свободной границы в волнопродукторе изменилось в результате выполнения шага 9, то определяется объем воздуха в волнопродукторе на новом шаге по времени, корректируются значения давления и плотности.

11) Переход к пункту 5).

Конфигурация клапана волнопродуктора довольно сложна, для определения площади отверстия S (используется в пункте 6 приведенного алгоритма) пришлось выполнить несколько расчетов. Удовлетворительного совпадения результатов численного и экспериментального моделирования удалось получить при площади отверстия $S = 0,013 \text{ м}^2$.

На рис. 6 приведено сравнение экспериментальных и расчетных амплитуд генерируемых волн в зависимости от высоты набора воды в колокол. Заметно почти полное совпадение расчетных значений высот волн с экспериментальными при одинаковых высотах набора воды в колокол.

После удачного сопоставления амплитуд в зависимости от высоты набора воды в колокол были проведены расчеты наката волны на пологий берег. Сравнение было проведено с данными 6-го эксперимента (табл. 1): высота набора воды $h = 0,6$, что соответствует волне с амплитудой 0,21.

На рис. 9 приведено сравнение профилей свободной поверхности в местах установки волномеров. Заметно качественное и количественное совпадение полученных значений численного и экспериментального моделирования. На рис. 10 представлены графики изменения характеристик внутри волнопродуктора с течением времени. График 10в демонстрирует изменение давления, из которого видно, что предположение о том, что давление в волнопродукторе довольно продолжительное время отлично от атмосферного (в безразмерном виде – 0), оказалось верным.

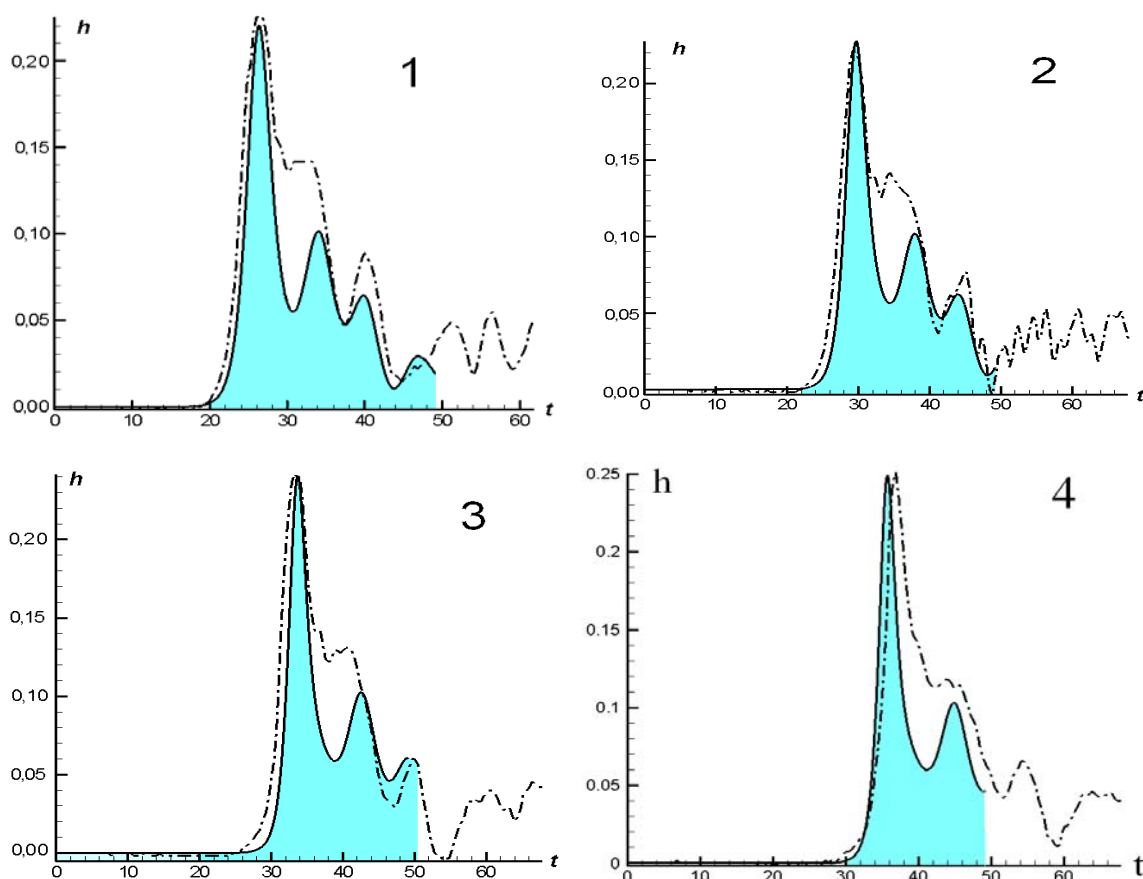


Рис. 9. Графики изменения значений волномеров $V_1 - V_4$, номер на рисунке соответствует номеру волномера. Штрихпунктирная линия – данные эксперимента, сплошная – численные результаты

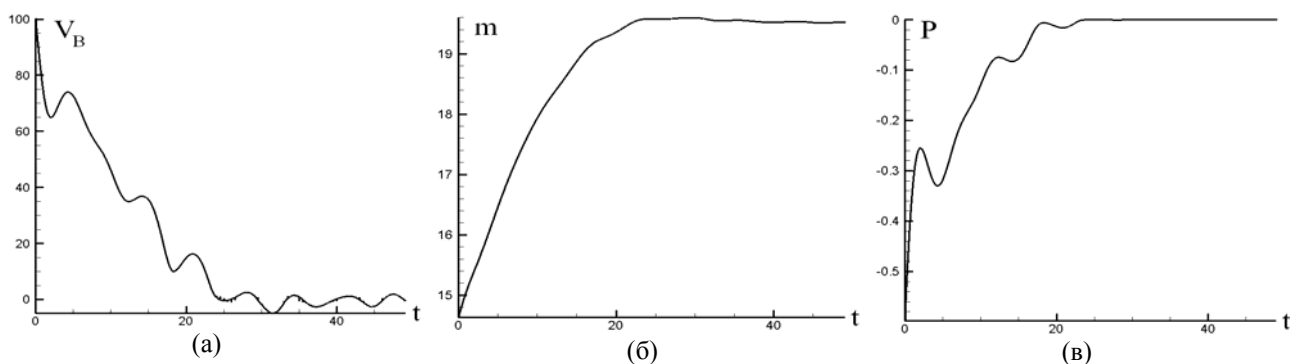


Рис. 10. Графики изменения значений скорости втекания воздуха через клапан (а), массы воздуха в волнопродукторе (б), безразмерного давления в волнопродукторе (в)

Заключение

По результатам сопоставления полученных численных и экспериментальных результатов генерации одиночных волн и их последующем распространении на пологом откосе можно сделать вывод о работоспособности предложенного алгоритма моделирования работы вакуумного волнопродуктора. Незначительные отличия возмущений за фронтом волны можно объяснить тем, что задача рассматривается в потенциальной постановке, при которой не могут исследоваться вихревые течения. Стенка, разделяющая волнопродуктор и лоток с набранной водой, имеет ост-

рую кромку. Поэтому в процессе генерации волны должно возникать вихревое течение, которое также оказывает воздействие на профиль генерируемой волны. Дальнейшие исследования предполагается проводить с использованием разработанного алгоритма моделирования работы вакуумного волнопродуктора и бессеточных или условно-бессеточных методов, позволяющих провести моделирование с учетом вихреобразования. При этом алгоритм моделирования работы вакуумного волнопродуктора останется без изменений, потребуется лишь подобрать площадь отверстия клапана.

Литература

1. Пелиновский, Е. Н. Гидродинамика волн цунами / Е. Н. Пелиновский. – Н. Новгород: ИПФ РАН, 1996. – 276 с.
2. Green, A. E. A derivation of equations for wave propagation in water of variable depth / A. E. Green, P. M. Naghdi // J. Fluid Mech. – 1976. – V. 78. – P. 2. – P. 237 – 246.
3. Железняк, М. И. Физико-математические модели наката цунами на берег / М. И. Железняк, Е. Н. Пелиновский // Накат цунами на берег: сб. науч. тр. – Горький: ИПФ АН СССР, 1985. – С. 8 – 33.
4. Алешков, Ю. З. Полная модель процесса распространения длинных волн и их взаимодействия с вертикальной стенкой / Ю. З. Алешков // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. – 1985. – № 3. – С. 173 – 176.
5. Хакимзянов, Г. С. Численное моделирование течений жидкости с поверхностными волнами / Г. С. Хакимзянов, Ю. И. Шокин, В. Б. Барахнин [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 394 с.
6. Шокин, Ю. И. Об использовании методов численного моделирования для решения прикладных задач проблемы цунами / Ю. И. Шокин, С. А. Бейсель, З. И. Федотова [и др.] // Тр. Междунар. конф. «Вычисл. и информационные технологии в науке, технике и образовании». – Павлодар: ЭКО, 2006. – Т. I. – С. 36 – 51.
7. Afanasiev, K. E. Simulation of problems with free surfaces by a boundary element method / K. E. Afanasiev, S. V. Stukolov // Springer: Computational Science and High Performance Computing. Series: Notes on Numerical Fluid Mechanics and Multidisciplinary Design (NNFM). – 2005. – V. 88. – P. 307 – 338.
8. Афанасьев, К. Е. Моделирование задач гидродинамики вязкой несжимаемой жидкости со свободными границами бессеточным методом естественных соседей / К. Е. Афанасьев, Т. С. Рейн // Вычислительные технологии. – 2008. – Т. 13. – № 4. – С. 7 – 24.
9. Afanasiev, K. E. Comparative Analysis of the SPH and ISPH Methods / K. E. Afanasiev, R. S. Makarchuk, A. Yu. Popov // Notes on numerical fluid mechanics and multidisciplinary. Computational Science and Performance Computing III. Springer, 2007. – V. 101. – P. 206 – 223.
10. Манойлин, С. В. Трансформация нелинейных длинных волн на шельфе / С. В. Манойлин, В. В. Максимов, А. С. Федоров // Исследования по цунами. – М.: Изд-во АН СССР, 1988. – С. 81 – 85.
11. Нуднер, И. С. Воздействие волн цунами на морские гидротехнические сооружения / И. С. Нуднер, В. В. Максимов // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. – 2008. – № 2. – С. 45 – 56.
12. Максимов, В. В. Взаимодействие длинной одиночной волны с морскими гидротехническими сооружениями (экспериментальный подход) / В. В. Максимов, С. В. Манойлин, И. С. Нуднер // Вычислительные технологии, Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. (Серия: Математика, механика, информатика). – Алматы; Новосибирск, 2008. – Т. 13. – № 3 (58). – Ч. II. – С. 361 – 364.
13. Афанасьев, К. Е. Численное и экспериментальное исследование процессов обрушения и последующего распространения нелинейных удаленных волн в прибрежной зоне / К. Е. Афанасьев, Е. Ю. Камынин, С. Н. Карабцев [и др.] // Труды X Всероссийской конференции «Прикладные технологии гидроакустики и гидрофизики». – СПб.: Наука. – 2010. – С. 304 – 307.
14. Афанасьев, К. Е. Численное моделирование работы опытового волнопродуктора одиночных волн / К. Е. Афанасьев, В. В. Максимов, И. С. Нуднер [и др.] // Труды XI Всероссийской конференции «Прикладные технологии гидроакустики и гидрофизики». – СПб.: Наука. – 2012. – С. 201 – 203.
15. Афанасьев, К. Е. Анализ динамических характеристик при взаимодействии уединенной волны с препятствием / К. Е. Афанасьев, Е. Н. Березин // Вычислительные технологии. – 2004. – Т. 9. – № 3. – С. 22 – 38.

Информация об авторах:

Афанасьев Константин Евгеньевич – доктор физико-математических наук, профессор, проректор по информатизации КемГУ, заведующий кафедрой ЮНЕСКО по новым информационным технологиям КемГУ, 8(3842)584403, afa@kemsu.ru.

Konstantin E. Afanasiev – Doctor of Physics and Mathematics, Vice-Rector for Informatization, Head of the UNESCO Chair for New Information Technologies in Education and Science, Kemerovo State University.

Стуколов Сергей Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры ЮНЕСКО по новым информационным технологиям КемГУ, 8(3842)546469, serg@kemsu.ru.

Sergey V. Stukolov – Candidate of Physics and Mathematics, Assistant Professor at the UNESCO Chair for New Information Technologies in Education and Science, Kemerovo State University.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ МАССОВОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ МЕТОДОМ ПРОСЕЯННОГО ПОТОКА

И. Р. Гарайшина, М. С. Лобова, А. А. Назаров

INVESTIGATION OF THREE-PHASE QUEUING SYSTEMS WITH THE METHOD OF SIFTED FLOW

I. R. Garayshina, M. S. Lobova, A. A. Nazarov

Работа поддержана РФФИ, проект №11-01-90712-моб_ст.

Для исследования трёхфазной системы массового обслуживания с неограниченным числом приборов и с входящим МАР-потокм предлагается использовать метод просеянного потока и метод асимптотического анализа в условиях растущего времени обслуживания. Найдены асимптотики первого и второго порядка.

To investigate the three-phase queuing system with an unlimited number of devices and the input MAP-flow, the authors of the paper suggest using the method of sifted flow and the method asymptotic analysis in the face of increasing service time. Asymptotics of the first and second order were discovered.

Ключевые слова: страховая компания, пенсионное страхование, метод просеянного потока, метод асимптотического анализа.

Keywords: insurance company, pension insurance, method of sifted flow, the method of asymptotic analysis.

Системы массового обслуживания с неограниченным числом приборов являются моделями реальных систем в различных сферах повседневной жизни: банковское дело, страхование, транспорт, торговля и т. д.

Пусть страховая компания (например, негосударственный пенсионный фонд) заключает договоры пенсионного страхования, страховым случаем по которым является достижение определенного (пенсионного) возраста. Рассмотрим процесс изменения численности клиентов компании по данному виду страхования. Выделим три группы:

1) потенциальные клиенты, в число которых включаем всех лиц от рождения до момента заключения договора;

2) клиенты, выплачивающие страховые взносы;

3) клиенты, получающие пенсионные выплаты.

Процесс изменения числа застрахованных лиц можно представить в виде математической модели системы массового обслуживания.

1. Математическая модель

Рассмотрим трёхфазную систему массового обслуживания. Полагаем, что на вход системы поступает МАР-поток заявок. Случайный поток однородных событий будем называть МАР-поток, управляемым эргодической цепью Маркова $k(t)$ с конечным числом состояний $k = 1, 2, \dots, K$, если выполняются равенства

$$\begin{aligned} P\{m(t + \Delta t) = m + 1 \mid m(t) = m, \\ k(t) = v\} &= \lambda_v \Delta t + o(\Delta t), \\ P\{m(t + \Delta t) > m + 1 \mid m(t) = m, k(t) = v\} &= o(\Delta t), \\ P\{m(t + \Delta t) = m + 1, k(t + \Delta t) = v \mid m(t) = m, \\ k(t) = v\} &= d_{vk} q_{vk} \Delta t + o(\Delta t), \\ P\{m(t + \Delta t) = m, k(t + \Delta t) = v \mid m(t) = m, \\ k(t) = k\} &= (1 - d_{vk}) q_{vk} \Delta t + o(\Delta t), \end{aligned}$$

здесь $m(t)$ – число событий рассматриваемого потока, наступивших за время t ; $\lambda_k \geq 0$ – условные интенсивности наступления событий в потоке в течение пребывания цепи Маркова в состоянии k ; q_{vk} – элементы

инфинитезимальной матрицы Q , имеющие смысл интенсивностей вероятностей перехода потока из состояния v в состояние k ; d_{vk} – вероятность того, что в момент перехода цепи Маркова из состояния v в состояние k наступает ещё одно событие. [1, с. 159]

Будем считать, что продолжительности обслуживания заявки на первой, второй и третьей фазах являются независимыми случайными величинами τ_1, τ_2, τ_3 , имеющими заданные функции распределения, одинаковые для всех приборов одной фазы, которые обозначим $B_1(x), B_2(x)$ и $B_3(x)$ соответственно.

Завершив обслуживание на первой фазе, заявка с вероятностью r_1 переходит на вторую фазу, то есть с указанной вероятностью с потенциальным клиентом компании будет заключён договор страхования или с вероятностью $1 - r_1$ заявка покидает систему. Закончив обслуживание на второй фазе, заявка с вероятностью r_2 переходит на третью фазу, что соответствует ситуации, когда клиент компании, выплачивающий страховые взносы, начинает получать пенсионные выплаты или с вероятностью $1 - r_2$ заявка покидает систему, то есть клиент не доживает до пенсионного возраста. Закончив обслуживание на третьей фазе, заявка покидает систему (рис.). Под окончанием обслуживания мы понимаем смерть застрахованного или окончание срока действия договора.

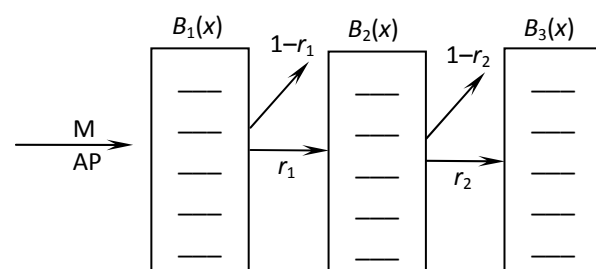


Рис. Трёхфазная система обслуживания с неограниченным числом приборов

Обозначим i_k – число заявок, находящихся на обслуживании на k -ой фазе, и рассмотрим трёхмерный случайный процесс изменения во времени величин i_k , то есть процесс $\{i_1(t), i_2(t), i_3(t)\}$. Для исследования данного процесса применим метод просеянного потока. В настоящее время метод просеянного потока применяется преимущественно для исследования потоков случайных событий [2, 3] и однофазных систем массового обслуживания [3, 4]. Использование метода просеянного потока для исследования многофазных систем массового обслуживания с простейшим входящим потоком приведены в [5; 6; 7].

2. Метод просеянного потока

Для выделения интересующих нас «просеянных» заявок поступим следующим образом. Зафиксируем некоторый момент времени t_1 и, для определённости, будем считать, что $t_1 = 0$. Полагаем, что заявка входящего потока, поступившая в систему в момент времени $t < t_1 = 0$, с вероятностью $S_1(t) = 1 - B_1(-t)$ формирует событие первого просеянного потока и в момент времени t_1 будет находиться в системе на первой фазе обслуживания, а с вероятностями $r_1 S_2(t)$ и $r_1 r_2 S_3(t)$, значения которых определим ниже, формирует события второго или третьего просеянных потоков и в момент времени t_1 будет находиться в системе на второй или третьей фазе обслуживания соответственно. Заявки, не попавшие в просеянные потоки, завершат обслуживание и покинут систему до момента t_1 .

Обозначим $n_k(t)$ – число событий k -го просеянного потока. Если в некоторый начальный момент времени $t_0 < t_1$ система была пуста, то в момент времени t_1 выполняются равенства:

$$i_l(t_1) = n_l(t_1), \quad l = 1, 2, 3.$$

Определим, с какой вероятностью заявка, поступающая в момент времени $t < t_1$, формирует событие второго просеянного потока. Очевидно, что в этом случае значение случайной величины $\tau_1 + \tau_2$ – суммарного времени пребывания заявки в системе должно быть больше $-t$. Учитывая, что за время $-t$ должно быть завершено обслуживание на первой фазе, получаем:

$$\begin{aligned} S_2(t) &= P(\tau_1 < -t, \tau_1 + \tau_2 > -t) = \\ &= \int_0^{-t} P(y \leq \tau_1 < y + dy, y + \tau_2 > -t) dy = \end{aligned}$$

Полагая, что $d_{kk} = 0$, эту систему можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(k, n_1, n_2, n_3, t)}{\partial t} &= \lambda_k S_1(t) (P(k, n_1 - 1, n_2, n_3, t) - P(k, n_1, n_2, n_3, t)) + \\ &+ \lambda_k r_1 S_2(t) (P(k, n_1, n_2 - 1, n_3, t) - P(k, n_1, n_2, n_3, t)) + \\ &+ \lambda_k r_1 r_2 S_3(t) (P(k, n_1, n_2, n_3 - 1, t) - P(k, n_1, n_2, n_3, t)) + \\ &+ \sum_v q_{vk} \{ P(v, n_1, n_2, n_3, t) + d_{vk} [S_1(t) (P(v, n_1 - 1, n_2, n_3, t) - P(v, n_1, n_2, n_3, t)) + \\ &+ r_1 S_2(t) (P(v, n_1, n_2 - 1, n_3, t) - P(v, n_1, n_2, n_3, t)) + r_1 r_2 S_3(t) (P(v, n_1, n_2, n_3 - 1, t) - P(v, n_1, n_2, n_3, t))] \}. \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^{-t} P(y \leq \tau_1 < y + dy) P(\tau_2 > -(t + y)) dy = \\ &= \int_0^{-t} [1 - B_2(-(t + y))] dB_1(y). \end{aligned}$$

Далее найдем величину $S_3(t)$, определяющую вместе с r_1 и r_2 вероятность того, что поступившая заявка формирует событие третьего просеянного потока. Рассуждая аналогично предыдущему случаю, получаем:

$$\begin{aligned} S_3(t) &= P(\tau_1 + \tau_2 < -t, \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 > -t) = \\ &= \int_0^{-t} P(y \leq \tau_1 + \tau_2 < y + dy, y + \tau_3 > -t) dy = \\ &= \int_0^{-t} P(y \leq \tau_1 + \tau_2 < y + dy) P(\tau_3 > -(t + y)) dy = \\ &= \int_0^{-t} [1 - B_3(-(t + y))] dB_{\tau_1 + \tau_2}(x), \end{aligned}$$

где $B_{\tau_1 + \tau_2}(x)$ – функция распределения случайной величины $\tau_1 + \tau_2$, $B_{\tau_1 + \tau_2}(x) = \int_0^x B_1(x - y) dB_2(y)$.

Для распределения вероятностей $P(k, n_1, n_2, n_3) = P\{k(t) = k, n_1(t) = n_1, n_2(t) = n_2, n_3(t) = n_3\}$ система дифференциальных уравнений Колмогорова имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(k, n_1, n_2, n_3, t)}{\partial t} &= \\ &= \lambda_k S_1(t) (P(k, n_1 - 1, n_2, n_3, t) - P(k, n_1, n_2, n_3, t)) + \\ &+ \lambda_k r_1 S_2(t) (P(k, n_1, n_2 - 1, n_3, t) - P(k, n_1, n_2, n_3, t)) + \\ &+ \lambda_k r_1 r_2 S_3(t) (P(k, n_1, n_2, n_3 - 1, t) - P(k, n_1, n_2, n_3, t)) + \\ &+ q_{kk} P(k, n_1, n_2, n_3, t) + \\ &+ \sum_{v \neq k} q_{vk} \{ P(v, n_1, n_2, n_3, t) + d_{vk} [S_1(t) (P(v, n_1 - 1, n_2, n_3, t) - P(v, n_1, n_2, n_3, t)) + \\ &- P(v, n_1, n_2, n_3, t)) + \\ &+ r_1 S_2(t) (P(v, n_1, n_2 - 1, n_3, t) - P(v, n_1, n_2, n_3, t)) + \\ &+ r_1 r_2 S_3(t) (P(v, n_1, n_2, n_3 - 1, t) - P(v, n_1, n_2, n_3, t))] \}. \end{aligned}$$

Обозначив

$$H(k, u_1, u_2, u_3, t) = \sum_{\substack{n_1=0, n_2=0, \\ n_3=0}}^{\infty} e^{jn_1u_1 + jn_2u_2 + jn_3u_3} P(k, n_1, n_2, n_3, t),$$

из (1) получим задачу Коши:

$$\frac{\partial H(k, u_1, u_2, u_3, t)}{\partial t} = \lambda_k H(k, u_1, u_2, u_3, t) \left\{ S_1(t)(e^{ju_1} - 1) + r_1 S_2(t)(e^{ju_2} - 1) + \right. \\ \left. + r_1 r_2 S_3(t)(e^{ju_3} - 1) + \sum_v \left[1 + d_{vk} (S_1(t)(e^{ju_1} - 1) + r_1 S_2(t)(e^{ju_2} - 1) + r_1 r_2 S_3(t)(e^{ju_3} - 1)) q_{vk} \right] \right\},$$

$$H(k, u_1, u_2, u_3, t_0) = R(k).$$

Запишем эту задачу в матричном виде:

$$\frac{\partial \mathbf{H}(u_1, u_2, u_3, t)}{\partial t} = \mathbf{H}(u_1, u_2, u_3, t) [\mathbf{Q} + (S_1(t)(e^{ju_1} - 1) + r_1 S_2(t)(e^{ju_2} - 1) + r_1 r_2 S_3(t)(e^{ju_3} - 1)) \mathbf{B}], \\ \mathbf{H}(u_1, u_2, u_3, t_0) = \mathbf{R}, \quad (2)$$

где $\mathbf{H}(u_1, u_2, u_3, t) = \{H(1, u_1, u_2, u_3, t), H(2, u_1, u_2, u_3, t), \dots\}$; $\mathbf{R} = \{R(1), R(2), \dots\}$ – вектор-строка стационарного распределения управляющей цепи Маркова; $\mathbf{B}$ – матрица с элементами λ_k на главной диагонали и элементами $d_{vk} q_{vk}$ вне главной диагонали.

Задачу (2), определяющую характеристики рассматриваемой системы обслуживания, будем решать в асимптотическом условии растущего времени обслуживания, полагая, что $b_l \rightarrow \infty$ ($l = 1, 2, 3$), здесь b_l – среднее значение времени обслуживания на l -ой фазе. При этом $b_l/b_l = q_l$, где q_l – некоторые положительные конечные величины.

3. Асимптотика первого порядка

Обозначив $1/b_1 = \varepsilon$, $1/b_l = \varepsilon q_l$, выполним следующие замены: $t\varepsilon = \tau$, $t_0\varepsilon = \tau_0$, $S_l(t) = S_l^*(\tau)$ ($l = 1, 2, 3$), $u_1 = \varepsilon x$, $u_2 = \varepsilon y$, $u_3 = \varepsilon z$, $\mathbf{H}(u_1, u_2, u_3, t) = \mathbf{F}(x, y, z, \tau, \varepsilon)$, в результате чего получим для $\mathbf{F}(x, y, z, \tau, \varepsilon)$ следующую систему уравнений:

$$\varepsilon \frac{\partial \mathbf{F}(x, y, z, \tau, \varepsilon)}{\partial \tau} = \mathbf{F}(x, y, z, \tau, \varepsilon) [\mathbf{Q} + (S_1^*(\tau)(e^{j\varepsilon x} - 1) + r_1 S_2^*(\tau)(e^{j\varepsilon y} - 1) + r_1 r_2 S_3^*(\tau)(e^{j\varepsilon z} - 1)) \mathbf{B}]. \quad (3)$$

Докажем следующее утверждение.

Теорема 1.

Если существует предел $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \mathbf{F}(x, y, z, \tau, \varepsilon) = \mathbf{F}(x, y, z, \tau)$, то

$$\mathbf{F}(x, y, z, \tau) = \mathbf{R} \exp \left[jx\kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_1^*(v) dv + jy\kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} r_1 S_2^*(v) dv + jz\kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} r_1 r_2 S_3^*(v) dv \right], \quad (4)$$

где величина κ_1 определена равенством

$$\kappa_1 = \mathbf{RBE}, \quad (5)$$

в котором $\mathbf{E}$ – единичный вектор-столбец.

Доказательство:

Выполнив в системе (3) предельный переход при $\varepsilon \rightarrow 0$, получим, что $\mathbf{F}(x, y, z, \tau)$ является решением однородной системы линейных алгебраических уравнений

$$\mathbf{F}(x, y, z, \tau) \mathbf{Q} = 0,$$

поэтому ее решение имеет вид:

$$\mathbf{F}(x, y, z, \tau) = \Phi(x, y, z, \tau) \mathbf{R}, \quad (6)$$

в котором скалярную функцию $\Phi(x, y, z, \tau)$ определим следующим образом. Суммируя все уравнения системы (3), запишем:

$$\varepsilon \frac{\partial \mathbf{F}(x, y, z, \tau, \varepsilon)}{\partial \tau} \mathbf{E} = \mathbf{F}(x, y, z, \tau, \varepsilon) [S_1^*(\tau)(e^{j\varepsilon x} - 1) + r_1 S_2^*(\tau)(e^{j\varepsilon y} - 1) + r_1 r_2 S_3^*(\tau)(e^{j\varepsilon z} - 1)] \mathbf{BE}.$$

Поделим левую и правую части равенства на ε и, полагая $\varepsilon \rightarrow 0$, получим, что для $\mathbf{F}(x, y, z, \tau)$ выполняется равенство

$$\frac{\partial \mathbf{F}(x, y, z, \tau)}{\partial \tau} \mathbf{E} = \mathbf{F}(x, y, z, \tau) [jxS_1^*(\tau) + jy r_1 S_2^*(\tau) + jz r_1 r_2 S_3^*(\tau)] \mathbf{BE},$$

подставляя в которое выражение (4) и принимая во внимание равенство (5) и то, что $\mathbf{RE} = 1$, получим для функции $\Phi(x, y, z, \tau)$ систему:

$$\frac{\partial \Phi(x, y, z, \tau)}{\partial \tau} = \Phi(x, y, z, \tau) \left[jx\kappa_1 S_1^*(\tau) + jy r_1 \kappa_1 S_2^*(\tau) + jz r_1 r_2 \kappa_1 S_3^*(\tau) \right],$$

решение которой при начальном условии $\Phi(x, y, z, \tau_0) = 1$ имеет вид:

$$\Phi(x, y, z, \tau) = \exp \left[jx\kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_1^*(v) dv + jy r_1 \kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_2^*(v) dv + jz r_1 r_2 \kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_3^*(v) dv \right].$$

Подставляя это выражение в (6), получим равенство (4).

Теорема доказана.

В силу произведенной замены переменных из равенства (4) можно записать асимптотическое равенство при $\varepsilon \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(u_1, u_2, u_3, t) &= \mathbf{F}(x, y, z, \tau, \varepsilon) \approx \mathbf{F}(x, y, z, \tau) = \\ &= \mathbf{R} \exp \left[jx\kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_1^*(v) dv + jy r_1 \kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_2^*(v) dv + jz r_1 r_2 \kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_3^*(v) dv \right] = \\ &= \mathbf{R} \exp \left[ju_1 \kappa_1 \int_{t_0}^t S_1(y) dy + ju_2 \kappa_1 r_1 \int_{t_0}^t S_2(y) dy + ju_3 \kappa_1 r_1 r_2 \int_{t_0}^t S_3(y) dy \right]. \end{aligned}$$

При $t = t_1 = 0$ для характеристической функции процесса $\{i_1(t), i_2(t), i_3(t)\}$ в стационарном режиме функционирования системы получим:

$$Me^{j i_1(t) u_1 + j i_2(t) u_2 + j i_3(t) u_3} = \mathbf{H}(u_1, u_2, u_3, 0) \mathbf{E} = \exp \left[ju_1 \kappa_1 \int_{-\infty}^0 S_1(y) dy + ju_2 \kappa_1 r_1 \int_{-\infty}^0 S_2(y) dy + ju_3 \kappa_1 r_1 r_2 \int_{-\infty}^0 S_3(y) dy \right].$$

Полученное равенство будем называть асимптотикой первого порядка для рассматриваемой системы обслуживания.

4. Асимптотика второго порядка

Решение $\mathbf{H}(u_1, u_2, u_3, t)$ задачи (2) запишем в виде произведения

$$\mathbf{H}(u_1, u_2, u_3, t) = \mathbf{H}_2(u_1, u_2, u_3, t) \exp \left[ju_1 \kappa_1 \int_{t_0}^t S_1(v) dv + ju_2 \kappa_1 r_1 \int_{t_0}^t S_2(v) dv + ju_3 \kappa_1 r_1 r_2 \int_{t_0}^t S_3(v) dv \right], \quad (7)$$

подставляя которое в (2), получим систему уравнений для $\mathbf{H}_2(u_1, u_2, u_3, t)$ в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_2(u_1, u_2, u_3, t) j\kappa_1 [u_1 S_1(t) + u_2 r_1 S_2(t) + u_3 r_1 r_2 S_3(t)] + \frac{\partial \mathbf{H}_2(u_1, u_2, u_3, t)}{\partial t} = \\ = \mathbf{H}_2(u_1, u_2, u_3, t) \{ \mathbf{Q} + [S_1(t)(e^{ju_1} - 1) + r_1 S_2(t)(e^{ju_2} - 1) + r_1 r_2 S_3(t)(e^{ju_3} - 1)] \mathbf{B} \}. \end{aligned}$$

Следовательно, $\mathbf{H}_2(u_1, u_2, u_3, t)$ является решением системы

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{H}_2(u_1, u_2, u_3, t)}{\partial t} = \mathbf{H}_2(u_1, u_2, u_3, t) \{ \mathbf{Q} + S_1(t) [(e^{ju_1} - 1) \mathbf{B} - ju_1 \kappa_1 \mathbf{I}] + r_1 S_2(t) [(e^{ju_2} - 1) \mathbf{B} - ju_2 \kappa_1 \mathbf{I}] + \\ + r_1 r_2 S_3(t) [(e^{ju_3} - 1) \mathbf{B} - ju_3 \kappa_1 \mathbf{I}] \}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\mathbf{I}$ – единичная диагональная матрица.

Обозначив $1/b_1 = \varepsilon^2$, $1/b_l = \varepsilon^2 q_l$, в системе (8) выполним следующие замены:

$$t\varepsilon^2 = \tau, \quad t_0\varepsilon^2 = \tau_0, \quad S_1(t) = S_1^*(\tau), \quad r_1 S_2(t) = S_2^*(\tau), \quad r_1 r_2 S_3(t) = S_3^*(\tau), \quad u_1 = \varepsilon x, \quad u_2 = \varepsilon y, \quad u_3 = \varepsilon z,$$

$$\mathbf{H}_2(u_1, u_2, u_3, t) = \mathbf{F}_2(x, y, z, \tau, \varepsilon). \quad (9)$$

В результате этих преобразований получаем систему уравнений для $\mathbf{F}_2(x, y, z, \tau, \varepsilon)$:

$$\begin{aligned} \varepsilon^2 \frac{\partial \mathbf{F}_2(x, y, z, \tau, \varepsilon)}{\partial \tau} = \\ = \mathbf{F}_2(x, y, z, \tau, \varepsilon) \{ \mathbf{Q} + S_1^*(\tau) [(e^{j\varepsilon x} - 1) \mathbf{B} - j\varepsilon x \kappa_1 \mathbf{I}] + S_2^*(\tau) [(e^{j\varepsilon y} - 1) \mathbf{B} - j\varepsilon y \kappa_1 \mathbf{I}] + S_3^*(\tau) [(e^{j\varepsilon z} - 1) \mathbf{B} - j\varepsilon z \kappa_1 \mathbf{I}] \}. \end{aligned} \quad (10)$$

Докажем следующие утверждение.

Теорема 2.

Если существует предел

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \mathbf{F}_2(x, y, z, \tau, \varepsilon) = \mathbf{F}_2(x, y, z, \tau),$$

то

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_2(x, y, z, \tau) = \mathbf{R} \exp \left\{ \frac{(jx)^2}{2} \left(\kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_1^*(v) dv + 2\kappa_2 \int_{\tau_0}^{\tau} [S_1^*(v)]^2 dv \right) + \frac{(jy)^2}{2} \left(\kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_2^*(v) dv + 2\kappa_2 \int_{\tau_0}^{\tau} [S_2^*(v)]^2 dv \right) + \right. \\ \left. + \frac{(jz)^2}{2} \left(\kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_3^*(v) dv + 2\kappa_2 \int_{\tau_0}^{\tau} [S_3^*(v)]^2 dv \right) + \right. \\ \left. + 2j^2 \kappa_2 \left(xy \int_{\tau_0}^{\tau} S_1^*(v) S_2^*(v) dv + xz \int_{\tau_0}^{\tau} S_1^*(v) S_3^*(v) dv + yz \int_{\tau_0}^{\tau} S_2^*(v) S_3^*(v) dv \right) \right\}, \end{aligned} \quad (11)$$

где величина κ_2 определяется равенством

$$\kappa_2 = \mathbf{f}_2(\mathbf{B} - \kappa_1 \mathbf{I}) \mathbf{E}, \quad (12)$$

а вектор $\mathbf{f}_2$ является решением неоднородной системы линейных алгебраических уравнений

$$\mathbf{f}_2 \mathbf{Q} + \mathbf{R}(\mathbf{B} - \kappa_1 \mathbf{I}) = 0. \quad (13)$$

Доказательство:

Решение $\mathbf{F}_2(x, y, z, \tau)$ системы (10) запишем в виде разложения

$$\mathbf{F}_2(x, y, z, \tau, \varepsilon) = \Phi_2(x, y, z, \tau) \left\{ \mathbf{R} + j\varepsilon [xS_1^*(\tau) + yS_2^*(\tau) + zS_3^*(\tau)] \mathbf{f}_2 \right\} + o(\varepsilon^2), \quad (14)$$

подставив которое в (10), получим

$$\begin{aligned} o(\varepsilon^2) = \Phi_2(x, y, z, \tau) \left\{ j\varepsilon [xS_1^*(\tau) + yS_2^*(\tau) + zS_3^*(\tau)] \mathbf{R}(\mathbf{B} - \kappa_1 \mathbf{I}) + \right. \\ \left. + j\varepsilon [xS_1^*(\tau) + yS_2^*(\tau) + zS_3^*(\tau)] \mathbf{f}_2 \mathbf{Q} + (j\varepsilon)^2 [xS_1^*(\tau) + yS_2^*(\tau) + zS_3^*(\tau)]^2 \mathbf{f}_2(\mathbf{B} - \kappa_1 \mathbf{I}) \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

Выполняя предельный переход при $\varepsilon \rightarrow 0$, получаем, что вектор $\mathbf{f}_2$ является решением неоднородной системы линейных алгебраических уравнений (13).

Для нахождения скалярной функции $\Phi_2(x, y, z, \tau)$ просуммируем все уравнения системы (10):

$$\begin{aligned} \varepsilon^2 \frac{\partial \mathbf{F}_2(x, y, z, \tau, \varepsilon)}{\partial \tau} \mathbf{E} = \mathbf{F}_2(x, y, z, \tau, \varepsilon) \left\{ [S_1^*(\tau)(e^{j\varepsilon x} - 1) + S_2^*(\tau)(e^{j\varepsilon y} - 1) + S_3^*(\tau)(e^{j\varepsilon z} - 1)] \mathbf{B} - \right. \\ \left. - j\kappa_1 \varepsilon [xS_1^*(\tau) + yS_2^*(\tau) + zS_3^*(\tau)] \mathbf{I} \right\} \mathbf{E}. \end{aligned}$$

Используя разложение $\varepsilon^{j\varepsilon \alpha} - 1 = j\varepsilon \alpha + \frac{(j\varepsilon \alpha)^2}{2} + o(\varepsilon)^2$, можно записать

$$\begin{aligned} \varepsilon^2 \frac{\partial \mathbf{F}_2(x, y, z, \tau, \varepsilon)}{\partial \tau} \mathbf{E} = \mathbf{F}_2(x, y, z, \tau, \varepsilon) \left\{ [j\varepsilon x S_1^*(\tau) + j\varepsilon y S_2^*(\tau) + j\varepsilon z S_3^*(\tau)] (\mathbf{B} - \kappa_1 \mathbf{I}) + \right. \\ \left. + \left[\frac{(j\varepsilon x)^2}{2} S_1^*(\tau) + \frac{(j\varepsilon y)^2}{2} S_2^*(\tau) + \frac{(j\varepsilon z)^2}{2} S_3^*(\tau) \right] \mathbf{B} \right\} \mathbf{E} + o(\varepsilon^2). \end{aligned}$$

Подставляя разложение (14) функции $\mathbf{F}_2(x, y, z, \tau, \varepsilon)$ в последнее равенство, получим:

$$\begin{aligned} \varepsilon^2 \frac{\partial \Phi_2(x, y, z, \tau, \varepsilon)}{\partial \tau} \mathbf{E} = \Phi_2(x, y, z, \tau) \left\{ [j\varepsilon x S_1^*(\tau) + j\varepsilon y S_2^*(\tau) + j\varepsilon z S_3^*(\tau)] \mathbf{R}(\mathbf{B} - \kappa_1 \mathbf{I}) \mathbf{E} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(j\varepsilon x)^2}{2} S_1^*(\tau) + \frac{(j\varepsilon y)^2}{2} S_2^*(\tau) + \frac{(j\varepsilon z)^2}{2} S_3^*(\tau) \right] \mathbf{R} \mathbf{B} \mathbf{E} + \right. \\ \left. + (j\varepsilon)^2 [xS_1^*(\tau) + yS_2^*(\tau) + zS_3^*(\tau)]^2 \mathbf{f}_2(\mathbf{B} - \kappa_1 \mathbf{I}) \mathbf{E} \right\} + o(\varepsilon^2). \end{aligned} \quad (16)$$

Так как в силу (13) $\mathbf{R}(\mathbf{B} - \kappa_1 \mathbf{I}) \mathbf{E} = 0$, то, выполняя предельный переход при $\varepsilon \rightarrow 0$, получаем, что с учетом обозначений (5) и (12) функция $\Phi_2(x, y, z, \tau)$ является решением системы:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_2(x, y, z, \tau)}{\partial \tau} = \Phi_2(x, y, z, \tau) \left\{ \frac{(jx)^2}{2} (\kappa_1 S_1^*(\tau) + 2\kappa_2 S_1^{*2}(\tau)) + \frac{(jy)^2}{2} (\kappa_1 S_2^*(\tau) + 2\kappa_2 S_2^{*2}(\tau)) + \right. \\ \left. + \frac{(jz)^2}{2} (\kappa_1 S_3^*(\tau) + 2\kappa_2 S_3^{*2}(\tau)) + 2j^2 \kappa_2 (xy S_1^*(\tau) S_2^*(\tau) + xz S_1^*(\tau) S_3^*(\tau) + yz S_2^*(\tau) S_3^*(\tau)) \right\}, \end{aligned}$$

откуда следует, что

$$\Phi_2(x, y, z, \tau) = \exp \left\{ \frac{(jx)^2}{2} \left(\kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_1^*(v) dv + 2\kappa_2 \int_{\tau_0}^{\tau} [S_1^*(v)]^2 dv \right) + \frac{(jy)^2}{2} \left(\kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_2^*(v) dv + 2\kappa_2 \int_{\tau_0}^{\tau} [S_2^*(v)]^2 dv \right) + \right. \\ \left. + \frac{(jz)^2}{2} \left(\kappa_1 \int_{\tau_0}^{\tau} S_3^*(v) dv + 2\kappa_2 \int_{\tau_0}^{\tau} [S_3^*(v)]^2 dv \right) + 2j^2 \kappa_2 \left(xy \int_{\tau_0}^{\tau} S_1^*(v) S_2^*(v) dv + xz \int_{\tau_0}^{\tau} S_1^*(v) S_3^*(v) dv + yz \int_{\tau_0}^{\tau} S_2^*(v) S_3^*(v) dv \right) \right\}.$$

Подставляя найденное выражение для $\Phi_2(x, y, z, \tau)$ в (14), при $\epsilon \rightarrow 0$ получим равенство (11).

Теорема доказана.

В силу замен (9) и выражения (11) для $\mathbf{H}_2(u_1, u_2, u_3, t)$ можно записать асимптотическое (приближенное) равенство

$$\mathbf{H}_2(u_1, u_2, u_3, t) = \\ = \mathbf{R} \exp \left\{ \frac{(ju_1)^2}{2} \left(\kappa_1 \int_{t_0}^t S_1(v) dv + 2\kappa_2 \int_{t_0}^t [S_1(v)]^2 dv \right) + \frac{(ju_2)^2}{2} \left(\kappa_1 r_1 \int_{t_0}^t S_2(v) dv + 2\kappa_2 r_1^2 \int_{t_0}^t [S_2(v)]^2 dv \right) + \right. \\ \left. + \frac{(ju_3)^2}{2} \left(r_1 r_2 \kappa_1 \int_{t_0}^t S_3(v) dv + 2\kappa_2 (r_1 r_2)^2 \int_{t_0}^t [S_3(v)]^2 dv \right) + \right. \\ \left. + 2j^2 \kappa_2 \left(u_1 u_2 r_1 \int_{t_0}^t S_1(v) S_2(v) dv + u_1 u_3 r_1 r_2 \int_{t_0}^t S_1(v) S_3(v) dv + u_2 u_3 r_1^2 r_2 \int_{t_0}^t S_2(v) S_3(v) dv \right) \right\}.$$

Тогда в силу равенства (7) имеем

$$\mathbf{H}(u_1, u_2, u_3, t) = \\ = \mathbf{R} \exp \left[ju_1 \kappa_1 \int_{t_0}^t S_1(v) dv + ju_2 \kappa_1 r_1 \int_{t_0}^t S_2(v) dv + ju_3 \kappa_1 r_1 r_2 \int_{t_0}^t S_3(v) dv + \frac{(ju_1)^2}{2} \left(\kappa_1 \int_{t_0}^t S_1(v) dv + 2\kappa_2 \int_{t_0}^t [S_1(v)]^2 dv \right) + \right. \\ \left. + \frac{(ju_2)^2}{2} \left(\kappa_1 r_1 \int_{t_0}^t S_2(v) dv + 2\kappa_2 r_1^2 \int_{t_0}^t [S_2(v)]^2 dv \right) + \frac{(ju_3)^2}{2} \left(r_1 r_2 \kappa_1 \int_{t_0}^t S_3(v) dv + 2\kappa_2 (r_1 r_2)^2 \int_{t_0}^t [S_3(v)]^2 dv \right) + \right. \\ \left. + 2j^2 \kappa_2 \left(u_1 u_2 r_1 \int_{t_0}^t S_1(v) S_2(v) dv + u_1 u_3 r_1 r_2 \int_{t_0}^t S_1(v) S_3(v) dv + u_2 u_3 r_1^2 r_2 \int_{t_0}^t S_2(v) S_3(v) dv \right) \right].$$

При $t = t_1 = 0$ для характеристической функции процесса $\{i_1(t), i_2(t), i_3(t)\}$ в стационарном режиме функционирования системы получим:

$$Me^{j i_1(t) u_1 + j i_2(t) u_2 + j i_3(t) u_3} = \mathbf{H}(u_1, u_2, u_3, 0) \mathbf{E} = \\ = \exp \left[ju_1 \kappa_1 \int_{-\infty}^0 S_1(v) dv + ju_2 \kappa_1 r_1 \int_{-\infty}^0 S_2(v) dv + ju_3 \kappa_1 r_1 r_2 \int_{-\infty}^0 S_3(v) dv + \frac{(ju_1)^2}{2} \left(\kappa_1 \int_{-\infty}^0 S_1(v) dv + 2\kappa_2 \int_{-\infty}^0 [S_1(v)]^2 dv \right) + \right. \\ \left. + \frac{(ju_2)^2}{2} \left(\kappa_1 r_1 \int_{-\infty}^0 S_2(v) dv + 2\kappa_2 r_1^2 \int_{-\infty}^0 [S_2(v)]^2 dv \right) + \frac{(ju_3)^2}{2} \left(r_1 r_2 \kappa_1 \int_{-\infty}^0 S_3(v) dv + 2\kappa_2 (r_1 r_2)^2 \int_{-\infty}^0 [S_3(v)]^2 dv \right) + \right. \\ \left. + 2j^2 \kappa_2 \left(u_1 u_2 r_1 \int_{-\infty}^0 S_1(v) S_2(v) dv + u_1 u_3 r_1 r_2 \int_{-\infty}^0 S_1(v) S_3(v) dv + u_2 u_3 r_1^2 r_2 \int_{-\infty}^0 S_2(v) S_3(v) dv \right) \right].$$

Полученное равенство будем называть асимптотикой второго порядка для рассматриваемой системы обслуживания.

Следовательно, для маргинальных характеристических функций процессов $i_1(t)$, $i_2(t)$ и $i_3(t)$ в стационарном режиме можно записать:

$$h_1(u_1) = Me^{ju_1 i_1(t)} = \exp \left\{ ju_1 \kappa_1 \int_{-\infty}^0 S_1(v) dv + \frac{(ju_1)^2}{2} \left[\kappa_1 \int_{-\infty}^0 S_1(v) dv + 2\kappa_2 \int_{-\infty}^0 [S_1(y)]^2 dy \right] \right\}, \\ h_2(u_2) = Me^{ju_2 i_2(t)} = \exp \left\{ ju_2 \kappa_1 r_1 \int_{-\infty}^0 S_2(v) dv + \frac{(ju_2)^2}{2} \left[\kappa_1 r_1 \int_{-\infty}^0 S_2(v) dv + 2\kappa_2 r_1^2 \int_{-\infty}^0 [S_2(y)]^2 dy \right] \right\}, \\ h_3(u_3) = Me^{ju_3 i_3(t)} = \exp \left\{ ju_3 \kappa_1 r_1 r_2 \int_{-\infty}^0 S_3(v) dv + \frac{(ju_3)^2}{2} \left[\kappa_1 r_1 r_2 \int_{-\infty}^0 S_3(v) dv + 2\kappa_2 r_1^2 r_2^2 \int_{-\infty}^0 [S_3(y)]^2 dy \right] \right\}.$$

Заключение

В данной работе рассмотрена трёхфазная система массового обслуживания с неограниченным числом приборов и входящим MAP-поток. С помощью метода просеянного потока удалось записать систему дифференциальных уравнений Колмогорова. Система уравнений решена с использованием метода асимпто-

тического анализа в условии растущего времени обслуживания. Найдена асимптотика первого и второго порядков для характеристической функции числа занятых приборов.

Литература

1. Назаров, А. А. Метод асимптотического анализа в теории массового обслуживания / А. А. Назаров, С. П. Моисеева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 112 с.
2. Назаров, А. А. Асимптотический анализ выходящего потока системы $MAP|GI|_{\infty}$ / А. А. Назаров, И. Л. Лапатин // Известия Томского политехнического университета. Управление, вычислительная техника и информатика. – 2009. – Т. 315. – № 5. – С. 191 – 195.
3. Назаров, А. А. Исследование выходящего потока системы $GI|GI|_{\infty}$ методом просеянного потока / А. А. Назаров, И. Л. Лапатин // Вестник Томского государственного университета. Управление, вычислительная техника и информатика. – 2009. – № 4 (9). – С. 59 – 66.
4. Назаров, А. А. Исследование системы MPP/GI методом просеянного потока / А. А. Назаров, И. А. Семенова // Вестник Томского государственного университета. Управление, вычислительная техника и информатика. – 2011. – № 4(17). – С. 74 – 84.
5. Моисеева, С. П. Исследование системы $MAP^{(2)}|GI^2|_{\infty}$ методом просеянного потока / С. П. Моисеева, И. А. Синякова // Вестник Кемеровского государственного университета. – № 1 (49). – 2012. – С. 47 – 52.
6. Гарайшина, И. Р. Применение немарковской трехфазной СМО для моделирования процессов пенсионного страхования / И. Р. Гарайшина, М. С. Лобова, А. А. Назаров // Научное творчество молодежи: материалы XVI Всероссийской научно-практической конференции (17 – 18 мая 2012 г.). – Электрон. дан. (5,3 Мб). – Анжоро-Судженск, 2012. – Ч. 1. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – С. 11 – 15.
7. Гарайшина, И. Р. Исследование многофазных систем массового обслуживания с простейшим входящим потоком / И. Р. Гарайшина, А. А. Назаров // Новые информационные технологии в исследовании сложных структур: материалы IX Российской конференции с международным участием. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – С. 81 – 82.

Информация об авторах:

Гарайшина Ирина Рашитовна – кандидат физико-математических наук, доцент; заместитель директора по научной работе инновациям и информатизации АСФ КемГУ, garayshina@ngs.ru.

Irina R. Garayshina – Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Deputy Director for Science, Innovation and Informatization, Anzhero-Sudzhensk branch of Kemerovo State University.

Лобова Мария Сергеевна – аспирант КемГУ, ассистент кафедры математики АСФ КемГУ, 8-905-070-6460; lobova_ms@mail.ru

Maria S. Lobova – post-graduate at Kemerovo State University; Lecturer at the Department of Mathematics, Anzhero-Sudzhensk branch of Kemerovo State University.

Назаров Анатолий Андреевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой теории вероятностей и математической статистики ТГУ, anazarov@fpmk.tsu.ru.

Anatoly A. Nazarov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Probability Theory and Mathematical Statistics, Tomsk State University.

ФИЗИКА

УДК 548. 713: 548. 1. 025

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Д. С. Нефёдова, Е. В. Николаева, А. С. Поплавной, Т. П. Федорова

STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF SOME SUPERIONIC CRYSTALS

D. S. Nefyodova, E. V. Nikolaeva, A. S. Poplavnoy, T. P. Fedorova

В работе обсуждаются механизмы суперионной проводимости, обусловленные особенностями кристаллического строения, электронных и колебательных спектров некоторых рядов кристаллов с анионной и катионной проводимостью. Особое внимание уделено роли подрешеток с симметрией, отличающейся от кристаллической в реализации суперионного переноса.

The paper discusses the mechanisms of superionic conductivity caused by features of the crystal structure, electronic and vibrational spectra of some series of crystals with anion and cation conductivity. Special attention is paid to the symmetry of the sublattices, which differs from the crystal structure in the implementation of superionic transfer.

Ключевые слова: суперионная проводимость, подрешетки, флюорит, перовскит, фононные спектры.

Keywords: superionic conductivity, sublattice, fluorite, perovskite, phonon spectra.

Введение. Материалы с повышенной ионной проводимостью – суперионные проводники или твердые электролиты используются в конденсаторах огромной емкости, таймерах, чрезвычайно надежных (хотя и медленных) запоминающих устройствах, селективных датчиках, батареях, топливных элементах, ионоселективных мембранах, преобразователях информации. Все твердотельные электрические и электрохимические устройства отличаются малыми размерами и высокой механической прочностью [1; 2; 3].

Физический механизм, обеспечивающий суперионную проводимость, связан с высокой подвижностью какого-либо сорта ионов в решетке, образованной другим сортом (или сортами) ионов. Для реализации такого рода высокой подвижности необходимо выполнение одновременно нескольких условий. Во-первых, жесткая структура должна содержать заметно большее число вакантных позиций, чем ионов, которые могут их занимать. Во-вторых, позиции должны быть такими, чтобы энергия активации E_a между ними была не слишком велика, или точнее, чтобы отношение $E_a/K_B T$ было порядка единицы при температурах T_c ниже температуры плавления (здесь K_B – постоянная Больцмана). В-третьих, должна существовать связанная сетка траекторий движения ионов в жестком каркасе (каналов проводимости), пронизывающая всю структуру. В противном случае протекание постоянного тока оказывается невозможным. При определенном характере расположения этих каналов может реализоваться ионная проводимость пониженной размерности – одномерная, двухмерная.

Еще одно условие, необходимое для реализации суперионной проводимости, – резкое увеличение числа «быстрых» ионов. Речь идет об ионах в тех позициях, в которых они обладают высокой подвижностью. Такое изменение может произойти двояким путем. Во-первых, в результате перераспределения ионов одной из подрешеток между глубоко лежащими

энергетическими уровнями, где ионы практически не обладают подвижностью, и относительно мелкими уровнями с малой энергией активации, находясь на которых ионы могут принимать участие в переносе заряда. Такого рода скачкообразное перераспределение представляет собой в общем случае фазовый переход первого рода. Во-вторых, может претерпеть изменение структура жесткой подрешетки (полиморфный переход), в результате чего резко увеличивается подвижность ионов другой подрешетки. Резкое увеличение проводимости обуславливается в этом случае скачкообразным снижением или даже ликвидацией высоких потенциальных барьеров, препятствовавших перемещению ионов в кристаллах. Указанная перестройка структуры одной из подрешеток представляет собой – в зависимости от изменения симметрии решетки – фазовый переход первого или второго рода. В обоих случаях переход сопровождается разупорядочением – частичным или полным – одной из подрешеток суперионного кристалла, так что, выражаясь наглядно, можно говорить о ее «плавлении». Иными словами ионы одного сорта приобретают подвижность как в жидкости, а ионы другого сорта (или нескольких сортов) остаются локализованными, обеспечивая жесткость кристалла как целого.

В общем случае оба эффекта – перераспределение ионов между различными энергетическими позициями и изменение высот активационных барьеров – могут проявляться одновременно, так что при некоторой температуре происходит «наложение» фазовых переходов: одна подрешетка претерпевает фазовый переход разупорядочивания, а другая – полиморфный переход.

Реализация условий перехода в суперионное состояние для конкретных кристаллических соединений происходит за счет сочетания условий, иногда существенно различающихся в зависимости от симметрии и химического состава суперионного кристалла. Ниже

мы рассмотрим эти условия для рядов соединений с решеткой флюорита, перовскита, кубических модификаций галогенидов и халькогенидов серебра.

1. Суперионные кристаллы с решеткой флюорита. Кристаллы MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) и MeO_2 ($\text{Me} = \text{U}, \text{Pu}, \text{Th}, \text{Np}$) со структурой флюорита при высоких температурах обладают суперионной проводимостью [2, 3]. Они находят широкое практическое применение как в обычном, так и в суперионном состояниях. Для точной оптики в области ультрафиолета используются кристаллы кубической структуры с коротковолновой границей пропускания, например, CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 . На основе CdF_2 и PbF_2 изготавливают химические источники тока, газовые датчики, твердотельные электрохимические датчики и сенсоры, различные оптоионные приборы. Кристаллы MeO_2 применяются в качестве **тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ)** ядерных реакторов.

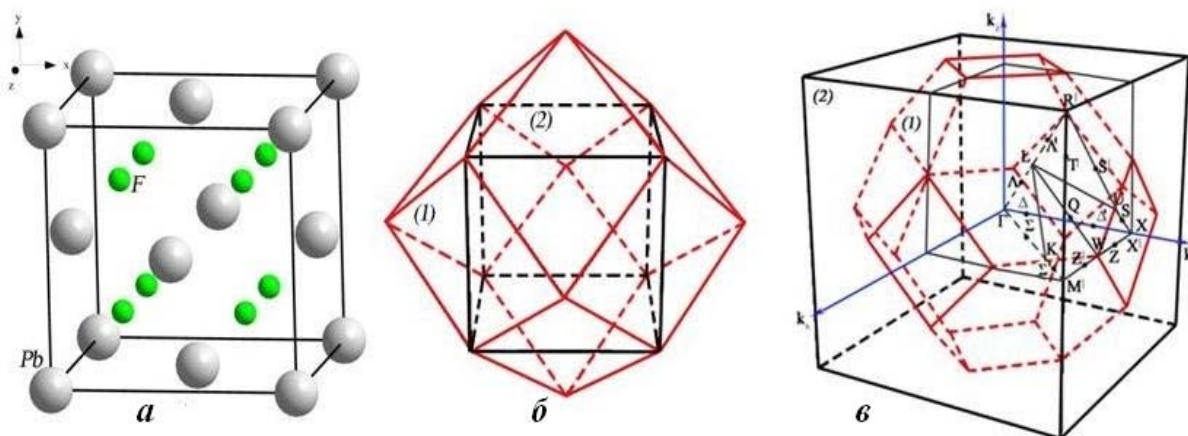


Рис. 1. а) кристаллическая решетка флюорита; б) МДВ кристалла и подрешетки металлов (1), подрешетки анионов (2); в) зона Бриллюэна (ЗБ) подрешетки анионов (2), кристалла и подрешетки металлов (1)

Подрешетки анионов и катионов имеют существенное различие относительно разупорядочения: подрешетка анионов становится разупорядоченной при некоторой температуре перехода в суперионное состояние T_c , тогда как подрешетка металлов является стабильной. Такая модель подтверждается многочисленными исследованиями, как теоретическими, так и экспериментальными. Однако остается неясной причина более высокой стабильности катионной подрешетки. В частности, возникает вопрос о том, не существует ли химическая связь внутри катионной подрешетки. Расчеты показали, что более высокую стабильность катионной подрешетки в кристаллах флюорита нельзя объяснить наличием в ней какой-либо дополнительной химической связи, то есть стабильность кристалла в целом определяется электростатическим взаимодействием между подрешетками. Вместе с тем расчеты показывают существенное различие подрешеток относительно образования с их участием дефектов.

Известно, что основным фактором, определяющим ионную проводимость кристаллов с решеткой флюорита, является наличие точечных дефектов, вы-

званных собственным разупорядочением структуры. Энергии образования и миграции таких дефектов – важнейшие характеристики ионного транспорта. При высоких концентрациях существенное влияние на изменение ионной проводимости может вызвать взаимодействие между ними, хотя величины энергии образования, миграции и взаимодействия дефектов относительно малы для суперионных проводников (десятые эВ). Вследствие тепловых возбуждений часть междоузлий разупорядоченным образом занята катионами (**Френкелевские дефекты – ФД**) или анионами (**Антифренкелевские дефекты – АФД**). Существование междоузельных ионов фтора в решетке этих соединений доказано опытами по дифракции нейтронов. При низких температурах концентрация дефектов мала, но имеются как экспериментальные, так и теоретические указания на то, что в суперионной фазе степень заполнения междоузлий может достигать до 0.3. Расчеты и эксперименты показывают, что энергия образования ФД в несколько раз выше энергий образования АФД и на этой основе сложились устойчивые представления об ионном транспорте в данном классе соединений. При этом различают

два возможных механизма ионной проводимости: движение вакансий, образующихся при возникновении АФД, и движение междоузельных ионов. Как результаты обработки экспериментальных данных, так и молекулярно-динамическое моделирование показывают, что доминирует первый механизм ионной проводимости, для которого характерны меньшие значения энергии миграции [2; 3].

Зависимость значения суммарной энергии дефектов от их концентрации показывает понижение энергии образования одного дефекта с ростом концентрации дефектов. Данный эффект весьма важен, так как именно благодаря его наличию в теории объясняются быстрое возрастание числа дефектов при достижении температуры начала перехода в суперионное состояние и появление ряда аномалий в физико-химических свойствах фторидных суперпроводников. Существует общая тенденция плавного понижения энергии образования АФД от CaF_2 к BaF_2 и далее резкого уменьшения к PbF_2 , а также в зависимости от катиона в широком интервале температур наблюдается повышение проводимости от CaF_2 к PbF_2 .

Влияние фононной подсистемы на переход кристаллов в суперионное состояние обсуждалось в ряде обзоров на качественном уровне, в том числе делались оценки параметров ангармонизма для рядов кристаллов с решеткой флюорита. Предлагаемый нами подход к описанию колебательных спектров MeF_2 и MeO_2 с решеткой флюорита путем выделения из полного фононного спектра кристалла колебательных состояний подрешеток позволяет уже в гармоническом приближении исследовать различия в динамическом поведении подрешеток. В частности температурное поведение среднеквадратичных смещений атомов подрешеток показывает, почему именно анионная подрешетка будет разупорядочиваться с ростом температуры [3].

Особую роль в суперионной проводимости играют **низкоэнергетические оптические фононы (НОФ)**. Вопрос о связи суперионной проводимости с

особенностями НОФ исследовался в ряде работ [3]. Само существование таких фононов обусловлено некоторыми особенностями межйонного взаимодействия. НОФ имеют большие значения коэффициентов затухания вблизи температуры суперионного перехода. В некоторых суперионных соединениях НОФ обладают акустоподобным поведением. Особенности фононных спектров в значительной мере определяются структурой кристалла, которая также чрезвычайно важна и для суперионной проводимости. Проиллюстрируем особенности колебательных спектров кристаллов с решеткой флюорита на примере ThO_2 [4].

Вычисления фононного спектра ThO_2 и его подрешеток, а также соответствующих плотностей частот выполнялось в модели жестких ионов с использованием потенциала Борна-Майера-Хаггинса в симметричных точках и направлениях **ЗБ** кристалла (1) (рис. 1б). На рис. 2 в центральной части приведены фононные спектры кристалла ThO_2 : светлыми кружками показаны экспериментальные данные, полученные методом нейтронного рассеяния, сплошными линиями результаты теоретических расчетов. В правой части рисунка представлены фононные спектры подрешетки кислорода (точечные линии) в «замороженной» подрешетке металла и подрешетки металла в «замороженной» подрешетке кислорода (сплошные линии). «Замораживание» означает обращение в ноль смещений соответствующей подрешетки. В фононном спектре подрешетки кислорода в точке L ЗБ имеет место вырождение частот, обусловленное «свертыванием» ветвей из ЗБ кислорода в ЗБ кристалла (рис. 1б). «Размораживание» подрешеток и взаимодействие их колебаний приводит к снятию вырождения, однако, как это видно из центральной части рисунка, соответствующие расщепления невелики, несмотря на большое различие масс тория и кислорода. В фононных спектрах подрешеток отсутствуют акустические ветви, поскольку условия их реализации выполняются для полной динамической матрицы, а не ее отдельных блоков.

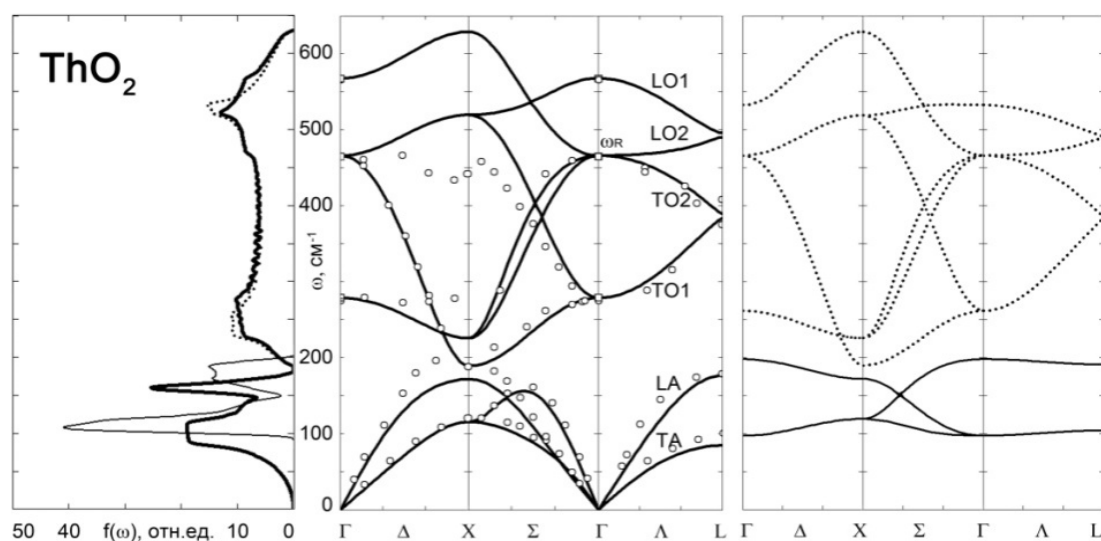


Рис. 2. Фононные спектры, плотности фононных частот кристалла ThO_2 и его подрешеток

Сравнение фононного спектра кристалла (центральная часть рисунка 2) со спектрами подрешеток (правая часть рисунка 2) показывает, что оптические ветви кристалла чрезвычайно близки к спектру подрешетки кислорода в «замороженной» подрешетке металла. В левой части рис. 2 приведены плотности фононных частот кристалла и подрешеток металла и кислорода. Кристаллическая плотность представлена жирной линией, подрешетки металла – тонкой и подрешетки кислорода – точечной. Из рисунка видно, что в высокочастотной области плотность фононных частот кристалла оказывается достаточно близкой к плотности частот подрешетки кислорода, а в низкочастотной основные особенности кристаллической плотности частот коррелируют с особенностями плотности частот подрешетки металла.

Обращает на себя внимание сильная дисперсия в оптической части фононного спектра кристалла и в спектре подрешетки кислорода в «замороженной» подрешетке металла. Отсюда широкая разрешенная полоса оптических колебаний, что не характерно для кристаллов с сильно различающимися массами анионов и катионов (например, в ThO_2 : $m_{\text{Th}} = 232 \text{ а.е.}$, $m_{\text{O}} = 16 \text{ а.е.}$). В таких случаях обычно оптические и акустические фононы разделены широкой запрещенной полосой и спектры оптических фононов слабо дисперсны. Причина сильной дисперсии оптических ветвей может быть объяснена большим кулоновским взаимодействием между ионами кислорода в соответствующей подрешетке. Уширение полосы оптических фононов приводит к тому, что численные значения НОФ существенно отличаются от значений частот оптических фононов в верхней части спектра. Кроме того, значения НОФ по рядам соединений коррелируют со значениями температур перехода в суперionное состояние: MeO_2 ($\text{Me} = \text{U}, \text{Pu}, \text{Th}, \text{Np}$) значения НОФ лежат в интервале частот $260 \div 320 \text{ см}^{-1}$ и T_c в интервале $2200 \div 3000 \text{ К}$; MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}$) значения НОФ в интервале $160 \div 190 \text{ см}^{-1}$ и T_c в интервале $1000 \div 1400 \text{ К}$. Из плавных рядовых зависимостей выпадает PbF_2 для которого резко уменьшается значение частоты НОФ до 96 см^{-1} , так же как и $T_c = 711 \text{ К}$.

Из изложенного выше ясно, что колебания подрешеток аниона (фтора и кислорода) в «замороженной» подрешетке металла достаточно хорошо описывают высокочастотную часть фононного спектра кристалла в целом. Это позволяет описывать статистические и термодинамические характеристики кристаллов MeF_2 и MeO_2 , относящиеся к анионам, рассматривая только эту подрешетку как простую решетку Браве, что существенно упрощает вычисления. Для подрешетки металла, хотя фононный спектр существенно отличается от кристаллического, однако пики плотности состояний коррелируют с кристаллическими, и по этой причине можно применять формулы для простой решетки Браве не только для вычисления термодинамических характеристик (например, факторов Дебая-Валлера) анионов, но и металлов, понимая, что здесь приближение будет более грубым, однако пригодным для качественных оценок [4].

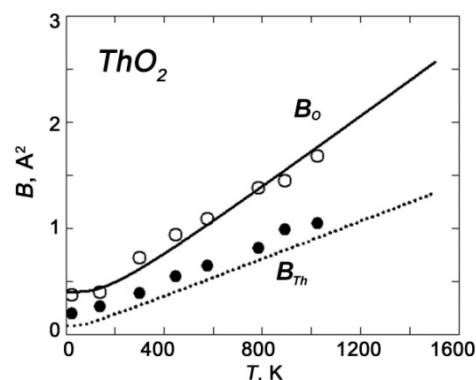


Рис. 3. Факторы Дебая-Валлера для анионов B_0 и катионов B_{Th} в кристаллах ThO_2

На рис. 3 представлены вычисленные и экспериментальные зависимости от температуры значений факторов Дебая-Валлера для тория и кислорода при температурах ниже T_c . Результаты расчетов отображены сплошной и точечной линиями для кислорода и тория соответственно, экспериментальные данные представлены темными и светлыми кружками. Видно, что теория достаточно точно описывает эксперимент. Большие значения среднеквадратичных смещений аниона по сравнению с металлом и более быстрый рост с повышением температуры и приводит, в конце концов, к разупорядочению подрешетки анионов.

2. Суперionные кристаллы с решеткой перовскита

К кристаллам с химической формулой ABX_3 относят соединения с разной кристаллической структурой, в том числе и переменного состава. Благодаря своим замечательным электрическим и магнитным свойствам особый интерес представляют составы со структурой перовскита. К этому структурному типу относятся многие сегнетоэлектрики, которые используются в самой быстро развивающейся отрасли – электронике. Некоторые кристаллы со структурой перовскита обладают достаточно высокой суперionной проводимостью [1].

Из всего многообразия соединений с перовскито-подобной структурой наиболее благоприятные условия для анионной подвижности имеются во фторидах. Впервые диффузионная подвижность ионов фтора была обнаружена среди фтористых перовскитов MePbF_3 ($\text{Me} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Te}$). Наиболее полные исследования проведены на CsPbF_3 . Прецизионные структурные исследования, проведенные на ряде кристаллов фтористых перовскитов, показали, что ионы фтора имеют аномально высокие амплитуды тепловых колебаний. В то же время эти исследования не позволили надежно разделить модель, связанную с появлением мягких мод за счет ангармонизма тепловых колебаний и модель порядок – беспорядок. Однако ряд косвенных данных (малое изменение энтропии при структурных превращениях, экспериментальное обнаружение мягких мод решеточных колебаний) свидетельствуют в пользу модели ангармонизма и полиморфных превращений типа смещения. Таким образом, модель разупорядочения, связанная с образова-

нием АФД и характерная для структуры флюорита, в кристаллах перовскита, скорее всего, не работает.

Структурный тип перовскита ABX_3 (родоначалник $CaTiO_3$), где А, В – катионы, Х– анионы хорошо известен. Элементарная ячейка может быть кубиче-

ской, с пространственной группой $O_h^1 (Pm\bar{3}m)$, № 221, $z = 1$, В – (1а), А – (1б) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, Х – (3d) $\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, 0 0 \frac{1}{2}$ (рис. 4а).

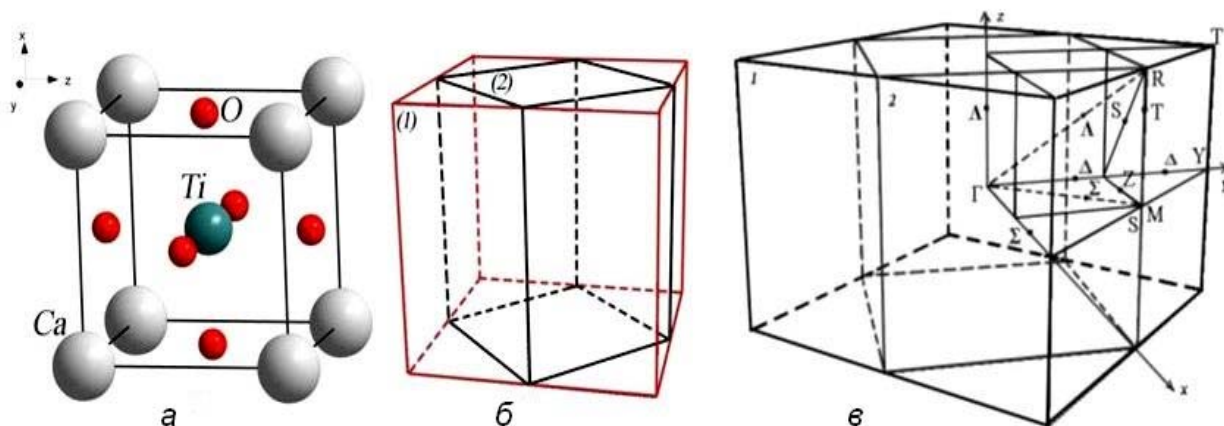


Рис. 4. Кубическая модификация перовскита: а) кристаллическая решетка; б) МДВ кристалла и подрешеток катионов (1), подрешетки аниона (2); в) 3Б подрешетки аниона (1), кристалла и подрешеток катионов (2)

В кубическом перовските кристаллическая решетка относится к простому кубическому типу Браве (Γ_c). Структура перовскита составлена из 5 Γ_c подрешеток: 1А, 1В и 3Х. 3Х подрешетки расположены таким образом, что любые две из них можно представить одной базоцентрированной ромбической Γ_o^i ($i = a, b, c$) подрешеткой, обладающей более высокой трансляционной симметрией, чем кубическая подрешетка кристалла. МДВ кубической модификации ABX_3 (1) и подрешетки Γ_o^i Х (2) представлены на рис. 4б. В зависимости от того, какие две подрешетки Х объединяются, центрирована будет грань, перпендикулярная к той или иной оси. Векторы элементарных трансляций для соответствующих типов Браве имеют вид:

$$\Gamma_c : \vec{a}_1 = (a, 0, 0), \vec{a}_2 = (0, a, 0), \vec{a}_3 = (0, 0, a);$$

$$\Gamma_o^a : \vec{a}_1 = (a, 0, 0), \vec{a}_2 = (0, a/2, -a/2),$$

$$\vec{a}_3 = (0, a/2, a/2);$$

$$\Gamma_o^b : \vec{a}_1 = (a/2, 0, a/2), \vec{a}_2 = (0, a, 0),$$

$$\vec{a}_3 = (-a/2, 0, a/2);$$

$$\Gamma_o^c : \vec{a}_1 = (a/2, -a/2, 0), \vec{a}_2 = (a/2, a/2, 0),$$

$$\vec{a}_3 = (0, 0, a).$$

Подобное выделение подрешеток Х приводит к кажущейся анизотропии, которая в реальности, конечно, отсутствует, если учесть полную структуру кристалла. Однако это выделение показывает, что в кубической модификации ABX_3 имеются «потенциальная анизотропия» и «потенциальная неэквивалентность» атомов Х.

В ряде работ высказывалась гипотеза, объясняющая возникновение ионной проводимости в $CsPbF_3$ резким увеличением числа дефектов. Принципиаль-

ная возможность обнаружения изменения концентрации дефектов при изменении объема образца обоснована в [1]. Появление подвижности ионов фтора при 220 К наблюдалось на основе метода **ядерного магнитного резонанса (ЯМР)**. Измерения дифракции нейтронов в $CsPbF_3$ показали ромбоэдрические искажения ниже 187 К с изменением объема 0.113 %. Попытки экспериментальной проверки гипотезы о скачкообразном изменении концентрации точечных дефектов в кристаллах при возникновении ионной проводимости были предприняты путем измерения зависимости коэффициента теплового расширения $CsPbF_3$ от температуры в интервале 131 – 311 К. На этой зависимости обнаружена аномалия при 174.42 К, которая соответствует аномалии в теплоемкости, обусловленной полиморфным превращением при этой температуре. При 220 К аномалии теплового расширения не наблюдалось, хотя и был наибольший разброс экспериментальных точек. Таким образом, проводимость в $CsPbF_3$, по-видимому, не обусловлена механизмом умножения дефектов.

Для соединений ABX_3 типа перовскита предполагается, что ионы Х в высокотемпературной кубической фазе движутся внутри своего координационного полиэдра, а при охлаждении кристалла ниже некоторой критической температуры T_c ионы Х «замерзают» в некоторой эффективной позиции. Такое изменение координат ионов Х и соответственно симметрии решетки при охлаждении ниже T_c позволяет моделировать структурные превращения типа порядок-беспорядок с большим изменением энтропии, до $R \ln 4$. Для катионов в кубической модификации такая локальная подвижность не предполагается, так как для каждого из этих ионов имеется только по одной максимальной позиции. В соединениях $KMnF_3$,

TlCdF_3 , RbCdF_3 , RbCaF_3 наблюдались превращения $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^{18}$, сопровождающиеся искажениями кристаллической решетки. Такая пространственная группа может реализовываться в случае разворота октаэдров BF_6 таким образом, что октаэдры повернуты в противоположные стороны в соседних слоях, ортогональных оси вращения, при этом оси вращения связаны с осями ромбических подрешеток Γ_o^i ($i = a, b, c$). Измеренные углы поворотов элементарных октаэдров $[\text{BX}_6]^{4-}$ являются структурными параметрами соединений. Причиной возникновения множественных позиций для ионов X является несоответствие межатомных расстояний A–X, B–X, соответствующих суммам ионных радиусов. Параметры неизвестных кубических ячеек могут быть спрогнозированы на основании их зависимостей от размеров образующих атомов. Эти зависимости для фторидов приведены в [1]. Наличие таких зависимостей позволяет предложить для синтеза малоизученных веществ гипотетические структуры, полиморфные превращения в которых связаны с разворотами октаэдров. Действительно, такие соединения (RbPbF_3 , CsSrF_3 , CsPbF_3) удалось обнаружить и исследовать. Если считать катионы A и B зафиксированными в позициях 1a и 1b, ионы X в высокотемпературной фазе в результате тепловых колебаний перескакивают из одной позиции в другую; при понижении температуры ионы X должны фиксироваться в одной из позиций. Изменение координат анионов X приводит к искажению полиэдров, окружающих атомы A и B, что должно привести к изменению координат и этих атомов. При коррелированном распределении ионов для разных элементарных ячеек может оказаться, что среднее положение ионов X изменилось. В этом случае можно говорить о происшедшем структурном полиморфном превращении типа порядок-беспорядок со смещениями X по направлениям, соединяющими атомы B, с сильной анизотропией тепловых колебаний и с изменением энтропии.

Почти всегда размеры промежутков между атомами в кристаллической решетке меньше размеров подвижных ионов. Следовательно, для анализа возможности перемещения атомов или ионов по разным позициям необходимо учитывать способности ионов к деформации. Для более полного описания кристаллической решетки кроме ионного радиуса необходимо учитывать и физические свойства ионов. Каждый из ионов является сложной системой. Электронные оболочки могут смещаться относительно ядер. Сферическая форма ионов при этом искажается. Такое искажение в первом приближении можно учесть с помощью электронной поляризуемости. Поляризуемость количественно описывает деформацию, приводящую к образованию дипольного момента. Для нахождения электронной поляризуемости атомов используют различные феноменологические и первопринципные методы [1].

Для количественного анализа способности разных ионов к подвижности необходимо учитывать размер промежутков в решетке и способность ионов к деформации, что выражается безразмерным параметром пропускания. Параметр пропускания численно равен

отношению радиуса деформированной промежуточной позиции, образованной ионами одного заряда, к радиусу деформированного иона противоположного заряда. Для ряда соединений ABX_3 параметры пропускания вычислены в [1] и сопоставлены с температурами фазовых переходов.

Вычисленные параметры пропускания для соединений CsPbX_3 , где X = F, Cl, Br, I оказались соответственно равными 1.07, 0.75, 0.67 и 0.59. Рассчитанное тем же способом значение параметра пропускания для ионов серебра в известном ионном проводнике $\alpha\text{-AgI}$ составляет 0.57. Значения параметра пропускания для катионов оказываются значительно меньшими, чем для ионов фтора, но наблюдается тенденция роста их параметров пропускания при увеличении размеров анионов X и уменьшении радиусов катионов.

Впервые диффузионная подвижность ионов фтора была обнаружена среди фтористых перовскитов при исследовании методом ЯМР ^{19}F соединений APbF_3 (A = Rb, Cs, Te) [1]. Наиболее полные исследования проведены на CsPbF_3 . Спектры ЯМР ^{19}F низкотемпературной фазы поликристаллического образца представляются одиночной широкой линией с заметной асимметрией. Возможная причина асимметрии спектра – структурная неэквивалентность фторов. Одновременное существование узкой и широкой компонент соответствует двум типам фторов, которые различаются динамическими свойствами. Различие химических сдвигов узкой и широкой компонент указывает на структурную неэквивалентность подвижных и малоподвижных фторов. Наблюдающееся поведение спектров можно интерпретировать следующим образом: в тетрагональной модификации выше 145 К начинает двигаться только часть ионов фтора. Кубическая модификация оказывается более благоприятной для движения, все фторы в ней диффундируют, и широкая компонента исчезает скачком. Это согласуется с выводами, полученными при исследовании электропроводности в CsPbCl_3 , где переход в кубическую модификацию сопровождается скачкообразным увеличением электропроводности и уменьшением энергии активации.

Энергия активации ионов фтора в CsPbF_3 , найденная из релаксационных измерений, равна (0.23 ± 0.02) эВ для тетрагональной модификации и (0.11 ± 0.02) эВ для кубической. Имеется ряд факторов, указывающих на то, что в кубической фазе движение носит суперионный характер. Движение ионов фтора будет большей частью, по-видимому, по междоузлиям, также наличествует и вакансионный механизм. На примере CsPbF_3 и RbPbF_3 сделано заключение, что кубические структуры оказываются более предпочтительными к диффузии фтора, чем тетрагональные.

Для выяснения влияния замещения ионов фтора на хлор проведено исследование систем CsPbF_2Cl и CsPbFCl_2 [1]. Рентгеноструктурный анализ показал для этих соединений структуру типа перовскита со слабыми ромбическими искажениями. Эти искажения как раз имеют тип симметрии подрешеток фтора, представленный на рис. 4б.

Первопринципные расчеты фононных спектров 10 кислородосодержащих соединений ATiO_3 (A = Ca,

Sr, Ba, Ra, Cd, Zn, Mg, Ge, Sn, Pb) выполнены в [5]. Качественно структура этих спектров подобна спектрам кристаллов с решеткой флюорита (рис. 2). Оптическая ветвь, отвечающая в основном колебаниям ионов кислорода, оказывается очень широкой, сливающейся с акустической. Это обусловлено, в частности, свертыванием фононных спектров из 3Б подрешеток в 3Б кристалла (рис. 4в). Отсюда можно сделать выводы о наличии НОФ в спектре этих кристаллов, аналогичные выводам для флюорита.

3. Серебросодержащие суперионные кристаллы

Серебросодержащие суперионные кристаллы (α -AgI, Ag_2X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), Ag_3SI , Ag_3SBr) обладают рекордными для твердых тел катионной проводимостью и коэффициентом диффузии. Некоторые из них (халькогениды серебра), кроме того, имеют интересные полупроводниковые свойства, что резко выделяет их среди классических суперионных проводников, проявляющих в большинстве своем чисто ионную проводимость [2].

Исследованию твердого электролита AgI посвящено много работ. Структура высокотемпературного йодистого серебра α -AgI от 420 К до температуры плавления 828 К описывается пространственной группой $O_h^9 - \text{Im}\bar{3}m$. Ниже полиморфного превращения первого рода β -AgI принадлежит к структурному типу вюрцита с пространственной группой $C_{6v}^4 - \text{P6}_3\text{mc}$. Кристаллическая структура высокотемпературной разупорядоченной α -фазы имеет объемноцентрированную кубическую Γ_c^v анионную подрешетку, а 2 катиона серебра в кубической ячейке могут занимать 3 типа позиций: $12d$ – тетраэдрических, $24h$ – тригональных и $6b$ – октаэдрических. **Молекулярно-динамические (МД)** расчеты [2] показывают, что катионы серебра действительно распределены по этим позициям, при этом основной максимум плотности распределения катионов отвечает $12d$ позициям, второй по интенсивности – $24h$ позициям, позициям $6b$ отвечает минимум распределения. По этой причине во многих работах при моделировании динамических и термодинамических свойств α -AgI ограничиваются рассмотрением только $12d$ позиций для движения катионов Ag^+ .

На рис. 5 представлена модельная структура α -AgI. Тетраэдрические пустоты в Γ_c^v решетке можно разделить на 6 Γ_c^v подрешеток, нумерация которых представлена на рис. 5. Анализ структуры этих 6 подрешеток показал, что из них можно образовать 3 простых тетрагональных Γ_q подрешетки с более высокой трансляционной симметрией, чем базовые Γ_c^v подрешетки, путем объединения подрешеток 1–4, 2–5, 3–6 (а, б, в на рис. 5). Каждая Γ_q подрешетки анизотропна, однако, в совокупности три Γ_q подрешетки сохраняют кубическую симметрию составного кристалла.

В ряде работ, основанных на различных версиях МД, исследованы динамическая структура и термодинамические свойства суперионной подрешетки серебра. При высоких температурах среднеквадратичные смещения достаточно велики и изотропны. С понижением температуры среднеквадратичные смещения и диффузия оказываются анизотропными. В частности, при определенных моделях потенциала взаимодействия частицы Ag^+ распределяются по некоторым подрешеткам, представленным на рис. 5а, б, в, в то время как другие оказываются пустыми [6].

В [7] компьютерное моделирование беспорядка в AgI было выполнено с использованием более реалистичного потенциала, чем в [6], учтена также и перестройка подрешетки I. Показано, что при высоких температурах ионы Ag^+ начинают конденсироваться по отдельным подрешеткам. В частности получено, что ионы Ag^+ оказываются в локальном кристаллическом моноклинном окружении, которое не встречается в модели [6]. Получено также распределение ионов Ag^+ по Γ_q подрешеткам, представленным на рис. 5а, б, в, которое отличается от модели [6]. Это говорит о том, что конкретный вид упорядочения Ag^+ существенно зависит от потенциала взаимодействия МД моделирования. Однако следует отметить, что в любом случае при понижении температуры зарождается анизотропная фаза, наблюдаемая диффузия также оказывается анизотропной. Именно появление анизотропии в кубической фазе и создает предпосылки для $\alpha \rightarrow \beta$ перехода.

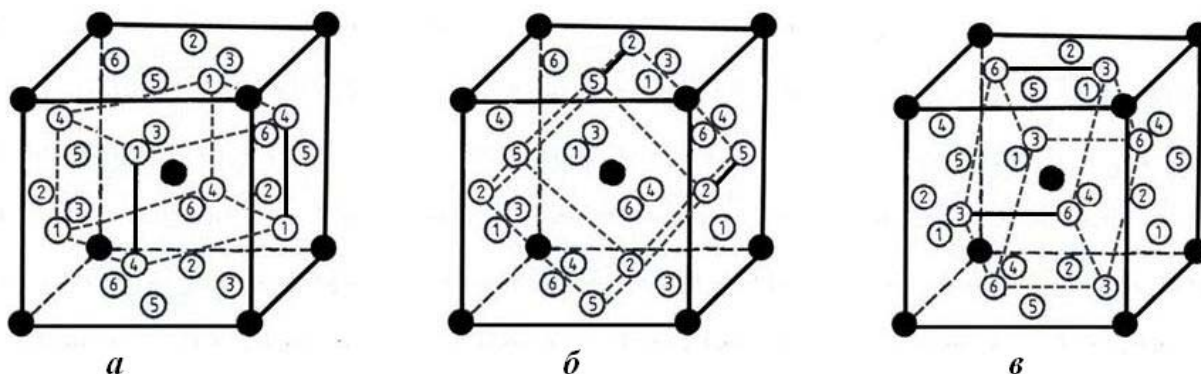
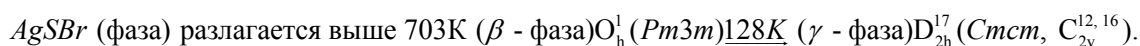
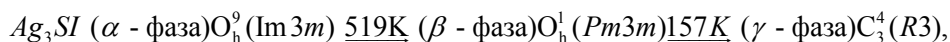


Рис. 5. Анизотропные подрешетки в densely занятых узлах соединений α -AgI, Ag_2X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Кристаллическая структура некоторых кубических фаз Ag_2X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) оказывается аналогичной структуре высокотемпературной фазе $\alpha\text{-AgI}$, только в отличие от $\alpha\text{-AgI}$ в междоузлиях Ag_2X располагаются не 2, а 4 иона Ag^+ . Это приводит к увеличению кулоновского отталкивания в катионной подрешетке и распределение катионов по междоузлиям несколько отличается от того, которое имеет место в $\alpha\text{-AgI}$. Усиливается неравномерность заселения серебра в d и h позициях; так, в Ag_2S серебро занимает главным образом тетраэдрические позиции, причем с ростом температуры эта тенденция усиливается. Вследствие сильной корреляции в катионной подсистеме

кубических модификаций халькогенидов серебра наблюдаются анизотропные флуктуации. Так, в Ag_2S в Ag -подсистеме по данным рентгеновского и нейтронного диффузного рассеяния образуются динамические микродомены сигарообразной формы, диаметром $\sim a$, где a – параметры решетки, вытянуты вдоль направления $\langle 100 \rangle$ со временем жизни $\sim 5 \times 10^{-11}$ с [2].

Соединения Ag_3SI и Ag_3SBr называют обратными перовскитами (антиперовскитами), так как в них места анионов в перовскитах занимают катионы. Эти соединения являются одними из лучших ионных проводников. Схемы фазовых переходов для Ag_3SI и Ag_3SBr следующие [2]:



Структура $\alpha\text{-Ag}_3\text{SI}$ высокотемпературной полиморфной модификации образует Γ_c^v элементарную ячейку благодаря тому, что анионы S и I разупорядочены по позициям $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, ионы серебра распределены так же, как и в $\alpha\text{-AgI}$ по позициям $12d(4\bar{2}m)$. Для этих позиций ближайшими соседями являются не только позиции на данной грани, но и на соседней. Вот почему проводимость в $\alpha\text{-AgI}$ и $\alpha\text{-Ag}_3\text{SI}$ много больше, чем в $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$ и $\beta\text{-Ag}_3\text{SBr}$.

Исследование $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$ показало, что анионы S и I сосредотачиваются по позициям $(0,0,0)$ и $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Шесть ионов серебра распределены по $12h$ позициям с точечной симметрией ($\text{mm}2$): $x \frac{1}{2} 0, 0 x \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 x, x 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} x 0, 0 \frac{1}{2} x, x \frac{1}{2} 0, 0 x \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 x, x 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} x 0, 0 \frac{1}{2} x$, где $x = 0.390$, отклонение от центра граней около $0.5\text{\AA}$. Подобную же структуру имеет и $\beta\text{-Ag}_3\text{SBr}$, $x = 0.385$.

Размеры ионов серебра не позволяют расположить на грани более одного атома. Таким образом, в кубических фазах Ag_3SI и Ag_3SBr ионы серебра располагаются в позициях, близких к центрам граней, так что в итоге образуется структура, близкая к кубической перовскитной, что и оправдывает название «антиперовскит». В этом случае мы возвращаемся к приближенным подрешеткам, характерным для классического перовскита (рис. 4а, б), только для CaTiO_3 эти подрешетки были точными.

4. Заключение

В суперионных соединениях MeF_2 , MeO_2 с решеткой флюорита результаты как обработки экспериментальных данных, так и молекулярно динамическое моделирование показывают, что доминирующий механизм суперионной проводимости обусловлен движением вакансий, образующихся при возникновении АФД. Вместе с тем существенный вклад в возникновение суперионной проводимости вносит и фононная подсистема, в том числе ангармонизм решеточных колебаний. Предлагаемый нами подход к описанию колебательных спектров MeF_2 и MeO_2 с решеткой

флюорита путем выделения из полного фононного спектра кристалла колебательных состояний подрешеток позволяет уже в гармоническом приближении исследовать различия в динамическом поведении подрешеток. В частности, температурное поведение среднеквадратичных смещений атомов подрешеток показывает, что смещения анионов имеют большие значения, чем катионов и быстрее растут с ростом температуры, что и приводит в конце концов к разупорядочению именно подрешетки анионов.

Особую роль в суперионной проводимости играют НОФ, появление которых обусловлено свертыванием оптических ветвей из ЗБ подрешетки аниона в ЗБ кристалла (рис. 1б). В результате свертывания и взаимодействия «свернутых» ветвей возникает сильная дисперсия и значительное уширение оптической части спектра. Уширение полосы оптических фононов приводит к тому, что численные значения НОФ существенно отличаются от значений частот оптических фононов в верхней части спектра. Кроме того, значения НОФ по рядам соединений коррелируют со значениями температур перехода в суперионное состояние.

В кубических модификациях кристаллов со структурой перовскита на основе анионных Γ_c подрешеток могут быть сформированы ромбические базоцентрированные Γ_c^i ($i = a, b, c$) подрешетки, трансляционная симметрия которых выше трансляционной симметрии кристалла, однако, точечная симметрия ниже. При этом каждая подрешетка анизотропна, но симметрия анионной подрешетки в целом – кубическая. Такое формальное представление структуры перовскита выявляет внутреннюю (скрытую) симметрию анионной подрешетки, которая будет проявляться в ветвях спектров элементарных возбуждений, сформированных преимущественно из анионных состояний, если такие возбуждения реализуются. Со структурной точки зрения выделение анизотропных подрешеток связано с наличием потенциальной возможности в кубических кристаллах фазовых переходов в низкосимметричные структуры, которые для структуры перовскита представлены на рис. 4б, в. Та-

кие возможности проявляются также и в структурах замещения в анионной подрешетке, в частности, в системах CsPbF_2Cl и CsPbFCl_2 рентгеноструктурный анализ показал структуру типа перовскита со слабыми ромбическими искажениями.

В кубических модификациях серебрясодержащих суперионных кристаллов с катионной проводимостью анизотропные подрешетки могут быть выделены на основе междоузельных позиций, по которым происходит миграция ионов серебра. Эти анизотропные подрешетки для $\alpha\text{-AgI}$, Ag_2X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) представлены на рис. 5а, б, в. Для этих кристаллов в ряде работ, основанных на различных версиях МД, исследованы динамическая структура и термодинамические свойства суперионной подрешетки серебра. При высоких температурах среднеквадратичные смещения

достаточно высоки и изотропны. С понижением температуры среднеквадратичные смещения и диффузия оказываются анизотропными и при определенных моделях потенциала взаимодействия частицы Ag^+ распределяются по некоторым подрешеткам, представленным на рис. 5а, б, в, в то время как другие оказываются пустыми. Появление анизотропии в кубической фазе и создает предпосылки для $\alpha \rightarrow \beta$ перехода.

В кубических фазах соединений Ag_3SI и Ag_3SBr ионы серебра располагаются в позициях, близких к центрам граней, так что в итоге образуется структура, близкая к кубической перовскитной. В этих соединениях можно ввести приближенные ромбические подрешетки, аналогичные точным, представленным на рис. 4а.

Литература

1. Воронов, В. Н. Ионная подвижность и свойства соединений ABX_3 типа перовскита / В. Н. Воронов // Препринт № ООФ. – Красноярск: Институт физики СО РАН. – 2006. – 64 с.
2. Иванов-Шиц, А. Ионика твердого тела: в 2 т. / А. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. – Т. 2. – СПб.: Изд-во С. – Петерб. ун-та, 2010. – 1000 с.
3. Поплавной, А. С. Механизмы суперионного переноса в кристаллах / А. С. Поплавной. – Кемерово: Изд. КемГУ. – 2009. – 182 с.
4. Теория физических и физико-химических свойств сложных кристаллических соединений с различным типом химической связи; под общ. ред. А. С. Поплавного. – Кемерово: Изд. КемГУ. – 2012. – 400 с.
5. Лебедев, А. И. *Abinitio* расчеты фононных спектров в кристаллах перовскитов ATiO_3 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Ra}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) / А. И. Лебедев // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 2. – С. 341 – 350.
6. Szabo, G. The lattice gas model on tetrahedral sites of a bcc lattice: anisotropic diffusion in the intermediate phase / G. Szabo, J. Kertesz // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1986. – V. 19. – P. L273 – L277.
7. Madden, P. A. Ordering of the Silver ions in $\alpha\text{-AgI}$: A mechanism for the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition / P. A. Madden, K. F. O'Sullivan, G Chiarotti // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45. – № 18. – P. 10206 – 10212.

Информация об авторах:

Нефёдова Дарья Сергеевна – магистрант физического факультета КемГУ, 8(3842)58-31-95, darinuca@mail.ru.

Daria S. Nefyodova – Master's Degree student at the Faculty of Physics, Kemerovo State University.

Николаева Елена Владимировна – кандидат физико-математических наук, руководитель бизнес-инкубатора КемГУ, 8(3842)58-31-95, elena_eruk@mail.ru.

Elena V. Nikolaeva – Candidate of Physics and Mathematics, Head of Business Incubator, Kemerovo State University.

Поплавной Анатолий Степанович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики КемГУ, 8(3842)58-31-95, popl@kemsu.ru.

Anatoly S. Poplavnoy – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head of the Department of Theoretical Physics, Kemerovo State University.

Федорова Татьяна Петровна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики КемГУ, 8(3842)58-31-95, kirienko@kemsu.ru.

Tatiana P. Fedorova – Candidate of Physics and Mathematics, Assistant Professor at the Department of General Physics, Kemerovo State University.

КРИТЕРИИ ЗАЖИГАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ КОРОТКИМ ЛАЗЕРНЫМ И ЭЛЕКТРОННЫМ ИМПУЛЬСАМИ

А. В. Ханефт, В. А. Долгачев, Е. В. Дугинов, Г. А. Иванов

CRITERIA OF ENERGETIC MATERIALS IGNITION BY SHORT LASER AND ELECTRON PULSES

A. V. Khanef, V. A. Dolgachev, E. V. Duginov, G. A. Ivanov

В работе рассмотрены критерии зажигания конденсированных взрывчатых веществ коротким лазерным и электронным импульсами. Рассмотрено влияние радиуса светового пучка, зависимость коэффициента поглощения от температуры, многократное отражение светового потока и плавление. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментом.

This paper discusses the criteria of condensed explosives ignition by short laser and electronic pulses. The influence of the light beam radius, the dependence of the absorption coefficient on the temperature, the multiple reflection of a light beam and melting are investigated. A comparison of the calculations with the experimental data is shown.

Ключевые слова: критерий зажигания, взрывчатое вещество, лазерный импульс, электронный импульс, размерный эффект, коэффициент поглощения, многократное отражение, плавление.

Keywords: ignition criterion, explosive, laser pulse, electron pulse, size effect, absorption coefficient, multiple reflections, melting.

Введение

Два последних десятилетия начались интенсивно проводиться эксперименты по инициированию конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) лазерными импульсами и пучками электронов наносекундной длительности [1 – 4]. Данные работы интересны как с точки зрения теории, так и практики. Например, интерес к лазерному инициированию ВВ обусловлен не только изучением механизма инициирования, а также возможностью их применения в качестве светодетонаторов, помехозащищенность которых значительно выше, чем электродетонаторов [5].

Для оценки пороговой плотности энергии W^* импульсного излучения, приводящей к инициированию ВВ, необходимо иметь теорию, позволяющую получать простые и физически наглядные критерии. К такой теории относится работа А. А. Ковальского с соавторами [6]. В данной работе предложен критерий зажигания конденсированных ВВ, нагретых тепловым импульсом. Суть данного критерия заключается в том, что по окончании действия внешнего источника тепла скорость теплоприхода в результате химической реакции в твердом теле Q_+ должна превысить скорость теплоотвода в глубь вещества Q_- :

$$Q_+ \geq Q_- \quad (1)$$

При этом наибольшая скорость выделения тепла вследствие экзотермической реакции происходит в узком приповерхностном слое – реакционной зоне. Ширина приповерхностного слоя z_1 определяется таким образом, чтобы скорость химической реакции в плоскости $z = z_1$ была в e раз меньше, чем на поверхности (рис. 1). Вне слоя тепловыделением химической реакцией пренебрегают. Скорость теплоотвода определяется градиентом температуры на границе реакционной зоны $z = z_1$. В этом случае условие зажигания конденсированного вещества запишется в виде [6]:

$$z_1 \rho Q Z \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) = -\lambda \frac{dT_1}{dz}, \quad (2)$$

где ρ – плотность вещества; Q , E – тепловой эффект химической реакции на единицу массы вещества и энергия активации; Z – частотный фактор; R – универсальная газовая постоянная; λ – коэффициент теплопроводности; T_m – температура в плоскости $z = 0$; T_1 – температура в плоскости $z = z_1$.

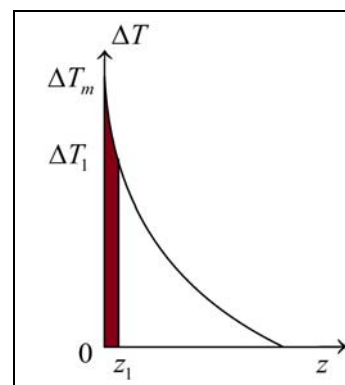


Рис. 1. К расчету ширины реакционной зоны химической реакции в твердом теле

Из условия, что $Q_+(0)/Q_+(z_1) = e$ следует [6], что температура

$$T_1 = \frac{T_m}{1 + RT_m/E}. \quad (3)$$

Распределение температуры определяется из решения инертной задачи.

В данной работе приведен обзор работ авторов, а также приведены новые результаты по численному моделированию инициирования ВВ.

1. Критерии зажигания взрывчатых веществ коротким лазерным импульсом

1.1. Одномерная задача.

Для плоского светового пучка уравнение теплопроводности имеет вид:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \alpha(1-A)I_0(t) \exp(-\alpha z) + \rho QZ \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (4)$$

Уравнение (4) имеет следующие начальные и граничные условия:

$$T(z, 0) = T_0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0. \quad (5)$$

Здесь L – толщина образца; $T_0 = 300$ К – начальная температура образца; c – коэффициент теплопроводности; A – коэффициент отражения; $I_0(t)$ – плотность потока энергии лазерного импульса. Внешний теплоотвод в задаче не учитывается, т. к. длительность лазерного импульса и время задержки зажигания значительно меньше характерного времени внешнего теплоотвода.

Плотность потока энергии определяется выражением:

$$I_0(t) = \frac{W}{6\tau_m} (4t/\tau_m)^4 \exp(-4t/\tau_m), \quad (6)$$

где τ_m – длительность переднего фронта импульса. Длительность лазерного импульса $\tau_i = 1,19\tau_m$. При-

чем $\int_0^\infty I_0(t) dt = W$,

где W – плотность энергии лазерного импульса.

Согласно [6], после воздействия короткого светового импульса распределение температуры в твердом теле определяется формулой:

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{\alpha(1-A)W}{c\rho} \exp(-\alpha z). \quad (7)$$

Температура в плоскости z_1 определяется выражением:

$$\Delta T_1 = T_1 - T_0 = \Delta T_m \exp(-\alpha z_1), \quad (8)$$

где

$$\Delta T_m = \frac{\alpha(1-A)W}{c\rho}. \quad (9)$$

Из сравнения выражений для T_1 (3) и (8) следует, что ширина реакционной зоны равна [6]:

$$z_1 = \frac{1}{\alpha} \ln F \left[\frac{(1+\gamma)}{(1-\gamma T_0 / \Delta T_m)} \right]. \quad (10)$$

Производная

$$\frac{dT_1}{dz} = -\alpha \Delta T_m \exp(-\alpha z_1). \quad (11)$$

Исходя из выражений (10) и (11) критерий зажигания конденсированного ВВ коротким световым импульсом (2) примет вид [6]:

$$z_1 \rho QZ \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) = \frac{\lambda \alpha \Delta T_m}{F(\gamma)}, \quad (12)$$

где

$$\gamma = RT_m / E, \quad F(\gamma) = \frac{1+\gamma}{1-\gamma T_0 / \Delta T_m}. \quad (13)$$

Критическая плотность энергии короткого лазерного импульса вычисляется по формуле:

$$W^* = \frac{c\rho \Delta T_m}{\alpha(1-A)}. \quad (14)$$

Согласно работе [7], критерий (12) не был апробирован сравнением с численными расчетами на ЭВМ. В связи с этим в работе [8] численно решено уравнение теплопроводности (4) с граничными условиями (5), моделирующим зажигание азида свинца коротким импульсом электронов с экспоненциальным профилем поглощения по образцу. В [8] учитывалось также выгорание образца. Результаты численных расчетов критической температуры зажигания ΔT_m и критической плотности энергии W^* совпали с точностью $\sim 2\%$ с результатами, полученными из критерия (12). Кроме того, результаты данной работы показали, что выгоранием ВВ к моменту зажигания можно пренебречь.

1.2. Влияние радиуса светового пучка лазерного импульса на условие зажигания конденсированного ВВ.

Запишем уравнение теплопроводности для гауссова пучка в цилиндрической системе координат:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \alpha(1-A)I_0(t) \exp\left(-\alpha z - \frac{r^2}{r_0^2}\right) + \rho QZ \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (15)$$

Уравнение (15) имеет следующие начальные и граничные условия:

$$T(r, z, 0) = T_0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R_0} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0. \quad (16)$$

Здесь R_0 и L – радиус и длина образца в виде цилиндра. Распределение интенсивности по сечению лазерного пучка в уравнении (13) имеет гауссову форму:

$$I(r, t) = I_0(t) \exp(-r^2 / r_0^2),$$

где r_0 – характерный радиус пучка. Интенсивность $I_0(t)$ определяется формулой (6).

Распределение температуры по окончании короткого лазерного импульса определяется распределением поглощенной энергии:

$$T(z, r) = T_0 + \frac{\alpha(1-A)W}{c\rho} \exp\left(-\alpha z - \frac{r^2}{r_0^2}\right). \quad (17)$$

Критерий зажигания (1) в этом случае примет вид [9]:

$$\pi r_1^2 z_1 \rho QZ \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) = -\lambda \pi r_1^2 \left(\frac{\partial T_1}{\partial z}\right)_{r=0} - 2\lambda \pi r_1 z_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial r}\right)_{z=0}, \quad (18)$$

то есть скорость тепловыделения в реакционном объеме $v = \pi r_1^2 z_1$ равняется потоку тепла из этого объема в глубь вещества. Здесь r_1 – радиус реакционного объема. Уравнение (18) с учетом (17) преобразуется к виду:

$$z_1 \rho QZ \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) = -\lambda \Delta T_m \left[\alpha \exp(-\alpha z) + \frac{4z_1}{r_0^2} \exp\left(-\frac{r_1^2}{r_0^2}\right) \right]. \quad (19)$$

При $z=0$, согласно (16), температура на периметре окружности радиусом r_1 равна:

$$T_1 = T_0 + \Delta T_m \exp\left(-\frac{r_1^2}{r_0^2}\right). \quad (20)$$

Из сравнения выражений (3) и (20) получим:

$$r_1 = r_0 \sqrt{\ln \left[\frac{1+\gamma}{1-\gamma T_0 \Delta T_m} \right]}. \quad (21)$$

Подставив выражения для z_1 и r_1 (10) и (21) в (19) получим критерий зажигания ВВ коротким лазерным импульсом в зависимости от радиуса светового пучка [9]:

$$z_1 \rho QZ \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) = \frac{\lambda \Delta T_m}{F(\gamma)} \left(\alpha + \frac{4z_1}{r_0^2} \right). \quad (22)$$

В статье [9] в данной формуле допущена опечатка. Критическая плотность энергии лазерного импульса вычисляется по формуле (14).

Для типичных ВВ параметр $\gamma \ll 1$. В этом случае

$$r_1 \approx r_0 \sqrt{\frac{\gamma T_m}{\Delta T_m}}, \quad z_1 \approx \frac{\gamma T_m}{\alpha \Delta T_m}, \quad (23)$$

а функция $F(\gamma) \approx 1$. При $\gamma \ll 1$ критерий зажигания (22) с учетом выражений для r_1 и z_1 (23) можно преобразовать к виду [10]:

$$t_{ad} = t_1, \quad (24)$$

где t_{ad} , t_1 – адиабатическое время разогрева и характерное время тепловой релаксации реакционного объема, определяемые выражениями

$$t_{ad} = \frac{c \rho R T_m^2}{q K_0 E} \exp\left(\frac{E}{RT_m}\right), \quad t_1^{-1} = a \left(\frac{4}{r_1^2} + \frac{1}{z_1^2} \right).$$

Здесь $a = \lambda / c \rho$ – коэффициент температуропроводности.

Следовательно, условию зажигания (1) можно придать новый физический смысл: критическая температура зажигания определяется из равенства адиабатического периода индукции экзотермической реакции характерному времени тепловой релаксации реакционного объема.

1.3. Влияние зависимости коэффициента поглощения от температуры на условие зажигания конденсированных ВВ лазерным импульсом.

Уравнение теплопроводности в цилиндрической системе координат с учетом зависимости коэффициента поглощения от температуры имеет вид:

$$c \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \alpha (1-A) I_0(t) \exp\left(-\int_0^z \alpha dz' - \frac{r^2}{r_0^2}\right) + \rho QZ \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (25)$$

Решение уравнения (25) при поглощении короткого лазерного импульса ВВ при условии, что

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \beta(T - T_0), \quad (26)$$

а время задержки зажигания значительно превышает длительность лазерного импульса, имеет вид [10]:

$$T(z, r) = T_0 + \frac{\alpha(T_m)(1-A)W}{c \rho} \exp\left(-\int_0^z \alpha dz' - \frac{r^2}{r_0^2}\right). \quad (27)$$

Исходя из уравнений (18) и (27) критерий зажигания ВВ примет вид [10]:

$$z_1 \rho QZ \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) = \lambda \frac{\Delta T_m}{F(\gamma)[1 - \beta \Delta T_m / (\alpha(T_m) F(\gamma))]} \left(\alpha + \frac{4z_1}{r_0^2} \right), \quad (28)$$

$$W^* = \frac{c \rho \Delta T_m^*}{\alpha(T_m^*)(1-A)}. \quad (29)$$

В статье [10] в выражении для $F(\gamma)$ имеется опечатка.

Результаты расчета зависимости критической плотности энергии зажигания ВВ от радиуса пучка лазерного импульса при решении уравнения теплопроводности (25) с параметрами PETN ($C_5H_8N_4O_{12}$ – ТЭН) при $\alpha_0 = 150 \text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 2 (кривые 1 – 3) [10]. Из рис. 2 видно, что если коэффициент поглощения зависит от температуры, то в случае $\beta > 0$ (кривая 3) критическая плотность энергии лазерного импульса уменьшается, а зависимость критической плотности энергии W^* от радиуса пучка становится более пологой относительно кривой (1), которая рассчитана при $\beta = 0$. В случае $\beta < 0$ (кривая 2) критическая плотность энергии лазерного импульса, наоборот, увеличивается, а зависимость W^* от радиуса пучка становится более резкой по сравнению с кривой (1).

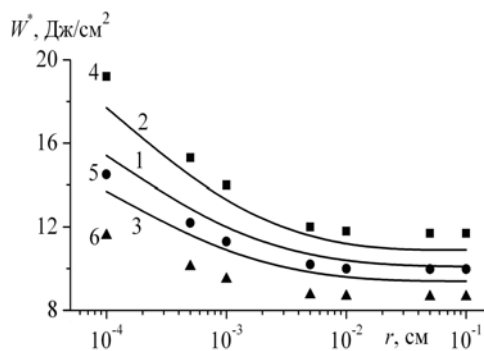


Рис. 2. Влияние радиуса светового пучка лазерного импульса на критическую плотность энергии зажигания взрывчатого вещества при различных зависимостях коэффициента поглощения от температуры: кривые 1, 2, 3 – решение уравнения (2), точки 4, 5, 6 – решение по критерию (2, 4 – $\beta = -0,1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; 1, 5 – $\beta = 0$; 3, 6 – $\beta = 0,1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)

На рис. 2 изображены также результаты расчетов критической плотности энергии лазерного импульса, вычисленные по формулам (28), (29) (точки 4, 5 и 6). Наилучшее совпадение дают результаты расчета при $\beta = 0$ (кривая 2, точка 5). Увеличение ошибки при $\beta \neq 0$ обусловлено тем, что при выводе критерия (28) полагалось, что коэффициент поглощения изменяется мгновенно. При численном решении уравнения теплопроводности α изменяется вследствие нагрева при поглощении энергии.

Ошибка в вычислении критической плотности энергии по формуле (14) уменьшается, если брать среднее значение критической плотности энергии

$$\bar{W}^* = \frac{W^*(\alpha(T_m)) + W^*(\alpha_0)}{2}.$$

1.4. Влияние плавления на условие зажигания конденсированных ВВ лазерным импульсом.

В случае плавления уравнение теплопроводности запишется в виде:

$$\rho[c + H_f \delta(T - T_f)] \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \alpha(1 - A) I_0(t) \exp \left(-\alpha z - \frac{r^2}{r_0^2} \right) + \rho Q Z \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (30)$$

где H_f – скрытая теплота плавления; $\delta(x)$ – дельта-функция; T_f – температура плавления.

Процесс плавления не влияет на критическую температуру зажигания при воздействии короткого лазерного импульса. Процесс плавления влияет только на время задержки инициирования. Выражение для критической температуры зажигания ВВ коротким лазерным импульсом в зависимости от радиуса светового пучка в случае независимости коэффициента поглощения от температуры определяется формулой (22), а критическая плотность энергии определяется формулой [11]:

$$W^* = \frac{c \rho \Delta T_{\max}}{\alpha(1 - A)} + \frac{\rho H_f}{\alpha(1 - A)}. \quad (31)$$

На рис. 3 представлены результаты расчета изменения температуры ΔT_S в центре поверхности PETN вблизи порога зажигания при воздействии лазерного импульса длительностью 40 нс и радиусе светового пучка $r_0 = 10^{-1}$ см. Как видно из данного рисунка, при $\Delta T_S = 113 \text{ К}$ на зависимости $\Delta T_S = f(t)$ наблюдается «полочка», которая обусловлена плавлением ВВ. Слева от полочки ВВ не расплавлено, а справа от нее приповерхностный слой расплавлен.

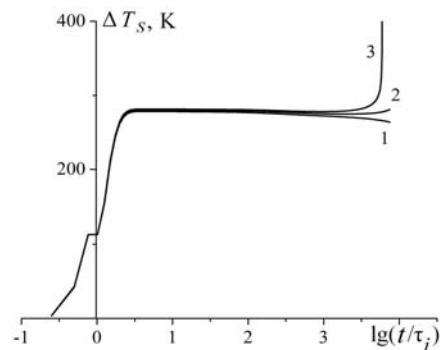


Рис. 3. Зависимость температуры ΔT_S на поверхности образца в центре пучка от времени при $W = 16,3$ (1), $16,4$ (2) и $16,5 \text{ Дж/см}^2$ (3)

На рис. 4 приведены результаты расчета зависимости критической плотности энергии инициирования ВВ лазерным импульсом длительностью $\tau_i = 40$ нс от радиуса пучка без учета плавления (кривая 1) и с учетом плавления (кривая 2). Как видно из сравнения двух кривых, плавление повышает критическую плотность энергии инициирования. Кривая 2 сдвинута вверх относительно кривой 1 на одну и ту же величину $\Delta W \sim 6 \text{ Дж/см}^2$.

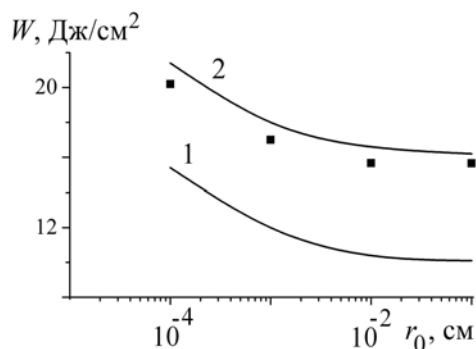


Рис. 4. Влияние радиуса светового пучка лазерного импульса на критическую плотность энергии зажигания PETN: кривая 1 – расчет без учета плавления; кривая 2 – расчет с учетом плавления; ■ – расчет по критерию (формулы (22) и (31))

1.5. Влияние многократного отражения светового потока на условие зажигания конденсированных ВВ лазерным импульсом.

Уравнение теплопроводности с учетом плавления и многократного отражения светового потока от противоположных сторон образца имеет вид:

$$\rho[c + H_f \delta(T - T_f)] \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \alpha(1 - A_1) I_0(t) \exp \left(-\alpha z - \frac{r^2}{r_0^2} \right) \times \times \frac{[1 + A_2 \exp(2\alpha(z - L))]}{[1 - A_1 A_2 \exp(-2\alpha L)]} + \rho Q Z \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (32)$$

где A_1 – коэффициент отражения поверхности на входе светового пучка в образец; A_2 – коэффициент отражения тыльной поверхности на выходе светового пучка из образца.

Критерий зажигания ВВ с температурой плавления ниже температуры зажигания коротким лазерным импульсом гауссовой формы по сечению в области прозрачности образца с учетом многократного отражения определяется формулой:

$$z_1 \rho Q Z \exp \left(-\frac{E}{RT_m} \right) = \lambda \frac{\Delta T_m}{F(\gamma)} \left\{ \alpha \operatorname{th} \left[\alpha L - \frac{1}{2} \ln(A_2 F^2(\gamma)) \right] + \frac{4z_1}{r_0^2} \right\}. \quad (33)$$

Выражение для критической плотности энергии лазерного импульса с учетом многократного отражения светового пучка имеет вид:

$$W^* = \frac{[1 - A_1 A_2 \exp(-2\alpha L)]}{[1 + A_1 \exp(-2\alpha L)]} \times \times \left[\frac{c \rho \Delta T_m}{\alpha(1 - A_1)} + \frac{\rho H_f}{\alpha(1 - A_1)} \right]. \quad (34)$$

По формулам (33), (34) рассчитана зависимость критической плотности энергии зажигания PETN от радиуса светового пучка, а также энергия лазерного импульса:

$$E^* = \pi r_0^2 W^*. \quad (35)$$

Результаты расчетов приведены на рис. 5. Как видно из данного рисунка, результаты расчетов по критерию достаточно хорошо совпадают как с результатами численного решения уравнения теплопроводности (32), так и с экспериментом.

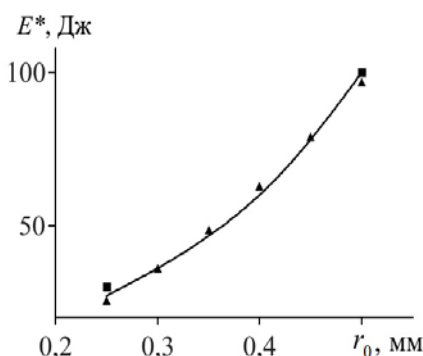


Рис. 5. Зависимость пороговой энергии инициации PETN от радиуса светового пучка:

линия – численный расчет при $\alpha = 0,065 \text{ см}^{-1}$,
■ – эксперимент [12], ▲ – расчет по критерию

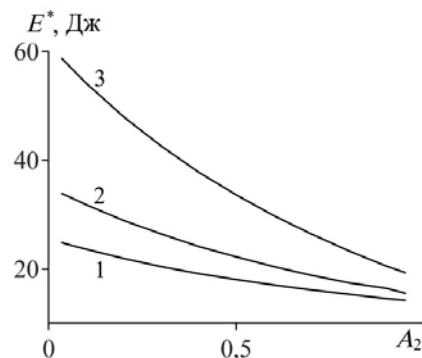


Рис. 6. Зависимость критической энергии зажигания PETN от коэффициента отражения A_2 тыльной поверхности образца при $r_0 = 0,25 \text{ мм}$ и $A_1 = 0,036$ (1), 0,3 (2) и 0,6 (3)

На рис. 6 приведены результаты расчета критической энергии зажигания PETN на основе формул (33) – (35) в зависимости от коэффициента отражения тыльной поверхности образца. Расчеты проведены при радиусе светового пучка $r_0 = 0,25 \text{ мм}$ и коэффициенте отражения внешней поверхности $A_1 = 0,036$ (кривая 1), 0,3 (кривая 2) и 0,6 (кривая 3). Естественно, что чем больше A_1 , тем больше E^* . Коэффициент отражения тыльной поверхности образца менялся от френелевского до коэффициента отражения металла. Как видно из рисунка, что чем больше коэффициент отражения A_1 , тем в более широких пределах можно регулировать энергию зажигания E^* , изменяя коэффициент отражения A_2 .

2. Критерии зажигания взрывчатых веществ коротким электронным импульсом

2.1. Одномерная задача.

Распределение поглощенной энергии пучка электронов в твердом теле имеет вид кривой с максимумом (рис. 7). На рис. 7 Δz_1 есть ширина реакционного слоя, R_{ef} и R_{ex} есть эффективная и экстраполированная длины линейного пробега электрона.

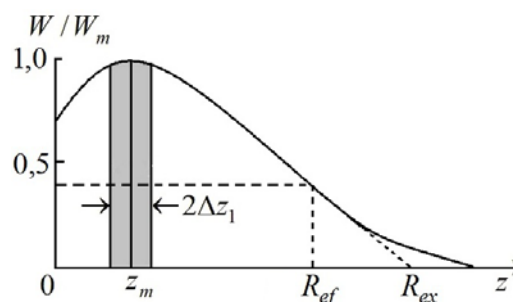


Рис. 7. Качественная кривая распределения плотности поглощенной энергии пучка электронов

Экспериментальную кривую распределения плотности поглощенной энергии твердым телом обычно

аппроксимируют полиномом третьей степени. В случае PETN:

$$W / W_m = \Lambda(\xi) = 0,7 + 1,57\xi - 2,31\xi^2 + 0,61\xi^3, \quad (36)$$

где $\xi = z / R_{ef}$. При $\xi \geq \xi_{ex}$ $\Lambda(\xi) = 0$, а интеграл

$$\int_0^{\xi_{ex}} \Lambda(\xi) d\xi = 1,$$

где $\xi_{ex} = 1,44$, $R_{ef} = 173,6 \cdot 10^{-4}$ см,

$$R_{ex} = 1,44 R_{ef} = 250 \cdot 10^{-4} \text{ см.}$$

Уравнение теплопроводности с учетом плавления в случае нагрева ВВ электронным пучком имеет вид:

$$\rho[c + H_f \delta(T - T_f)] \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{I(t)\Lambda(\xi)}{R_{ef}} + \rho Q Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (37)$$

При малом времени воздействия импульса электронов распределение температуры в образце по окончании импульса определяется зависимостью:

$$T(\xi) = T_0 + \frac{W}{c\rho R_{ef}} \Lambda(\xi). \quad (38)$$

Критическая температура зажигания определяется из условия:

$$\Delta z_1 \rho Q Z \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) = -\frac{\lambda}{R_{ef}} \frac{\partial T_1}{\partial \xi}. \quad (39)$$

При $\xi = \xi_m$ согласно (38) температура

$$T_m = T_0 + \frac{W}{c\rho R_{ef}} \Lambda_m. \quad (40)$$

Получим выражение для критической температуры зажигания ВВ. Для этого разложим в ряд Тейлора функцию $\Lambda(\xi)$ в окрестности ξ_m [13]:

$$\Lambda(\xi - \xi_m) = \Lambda(\xi_m) + \frac{(\xi - \xi_m)^2}{2} \frac{\partial^2 \Lambda(\xi_m)}{\partial \xi^2}. \quad (41)$$

Исходя из выражений (3), (38), (40) и (41) критерий зажигания (39) примет вид:

$$\rho Q Z \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) = -\frac{\lambda \Delta T_m}{R_{ef}^2} \frac{\partial^2 \Lambda_m}{\partial \xi^2}, \quad (42)$$

а ширина реакционного слоя –

$$\Delta z_1 = R_{ef} \sqrt{-\frac{2T_1 T_m \Lambda_m R}{\Delta T_m E \partial^2 \Lambda_m / \partial \xi^2}}. \quad (43)$$

Критическая плотность энергии зажигания ВВ электронным пучком с учетом плавления:

$$W^* = \rho R_{ef} (c \Delta T_m + H_f). \quad (44)$$

Численное решение уравнения (37) с длительностью импульса 15 нс позволило определить критическое значение плотности энергии электронного пучка для PETN. Кроме PETN расчеты были проведены для RDX ($C_3H_6N_6O_6$ -гексоген) и HMX ($C_4H_8N_8O_8$ -октогена). Данные результаты расчетов, как это видно из табл. 1, достаточно хорошо согласуются с результатами, вычисленными по критерию (формулы (42) и

(44), Теплофизические и кинетические параметры ВВ приведены в табл. 2.

Таблица 1

W , Дж/см ²	PETN	RDX	HMX
По критерию (40, 42)	14,38	32,99	21,18
Численный расчет	15,0	34,0	22,0

Таблица 2

Параметр	PETN	RDX	HMX
E , кДж/моль	196,6 [14]	197,3 [14]	220,8 [14]
Z , с ⁻¹	$6,3 \cdot 10^{19}$ [14]	$2,02 \cdot 10^{18}$ [14]	$5 \cdot 10^{19}$ [14]
Q , МДж/кг	1,26 [14]	2,1 [14]	2,1 [14]
c , Дж/(кг·К)	1255,2 [15]	2092 [18]	1250 [20]
λ , Вт/(м·К)	0,2508 [14]	0,105 [14]	0,293 [14]
ρ , кг/м ³	$1,77 \cdot 10^3$ [16]	$1,82 \cdot 10^3$ [19]	$1,9 \cdot 10^3$ [19]
H_f , кДж/кг	193 [17]	235,5 [17]	192,46 [21]
T_f , К	413 [14]	476 [14]	558 [14]

Экстраполированная длина пробега электронов с начальной энергией $E_0 = 250$ кэВ для RDX и HMX вычислялась по эмпирической формуле, предложенной в работе [18]:

$$R_{ex} = \frac{a_1}{\rho} \left[\frac{1}{a_2} \ln(1 + a_2 e_0) - \frac{a_3 e_0}{1 + a_4 e_0^{a_5}} \right]. \quad (45)$$

Здесь ρ – плотность среды в г/см³; $e_0 = E_0 / mc^2$ (mc^2 – энергия покоя электрона, равная 511 кэВ); постоянные:

$$a_1 = \frac{0,2335 A_{ef}}{Z_{ef}^{1,209}}, \quad a_2 = 1,78 \cdot 10^{-4} Z_{ef},$$

$$a_3 = 0,989 - 3 \cdot 10^{-4} Z_{ef}, \quad a_4 = 1,468 - 1,18 \cdot 10^{-2} Z_{ef},$$

$$a_5 = \frac{1,232}{Z_{ef}^{0,109}},$$

где A_{ef} – эффективная атомная масса; Z_{ef} – эффективный атомный номер. Эффективная атомная масса и эффективный атомный номер вычисляются по формулам:

$$Z_{ef} = \sum_{i=1}^n f_i Z_i, \quad A_{ef} = \frac{Z_{ef}}{(Z/A)_{ef}},$$

$$(Z/A)_{ef} = \sum_{i=1}^n (f_i Z_i / A_i), \quad f_i = A_i / \sum_{i=1}^n A_i.$$

Здесь Z_i , A_i – атомный номер и атомная масса i -го элемента; f_i – его весовая доля; n – число

весовых долей. Результаты расчетов Z_{ef} и A_{ef} для PETN, RDX и HMX приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметр	PETN	RDX	HMX
Z_{ef}	69,2	39,7	53
A_{ef}	135	77,37	103,2

Оценка R_{ef} для PETN с использованием формулы (45) при $\xi_{ex}=1,44$ показал, что расчетное значение примерно на 14 % меньше R_{ef} , полученного из обработки эксперимента. Поэтому расчетные значения R_{ef} при моделировании зажигания гексогена и октогена электронным пучком были увеличены соответственно на 14 %. Расчеты показали, что R_{ef} линейно возрастает с увеличением начальной энергии электронов (рис.8). Это приводит к возрастанию критической энергии зажигания ВВ в области поглощения пучка электронов (рис. 9).

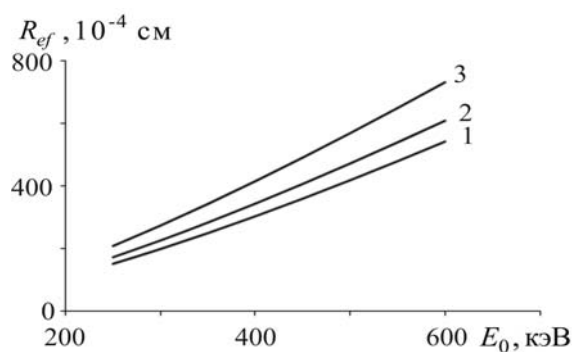


Рис. 8. Зависимость эффективной длины пробега электронов от начальной энергии электронов: 1 – PETN, 2 – HMX, 3 – RDX

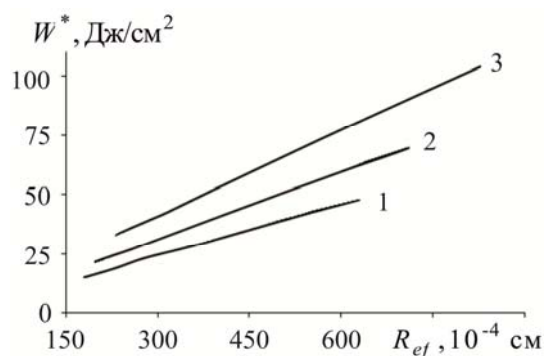


Рис. 9. Зависимость критической плотности энергии зажигания ВВ от R_{ef} : 1 – PETN, 2 – HMX, 3 – RDX

На рис. 10 представлены результаты расчета распределения температуры в PETN в области поглощения пучка электронов с плотностью энергии $W=15,5$ Дж/см². Появления полочки на кривых (1)

– (3) обусловлено плавлением. Справа от полочки PETN не расплавлен, а слева от полочки PETN расплавлен.

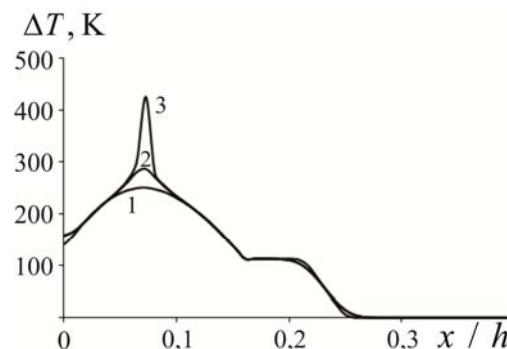


Рис. 10. Динамика распределения температуры в области поглощения пучка электронов при зажигании PETN: $t=10^{-4}$ (1), $6 \cdot 10^{-4}$ (2) и $6,42 \cdot 10^{-4}$ с.

На рис. 11 представлены результаты расчетов зависимости времени задержки t^* инициирования ВВ в области поглощения пучка электронов. Критическая плотность энергии электронного пучка, согласно табл. 1, согласуется с экспериментом [4]. Однако расчетное значение времени задержки t^* для PETN превышает экспериментальное примерно на 2,5 порядка. Таким образом «классический тепловой взрыв» не позволяет описать полностью эксперименты по инициированию PETN пучком электронов.

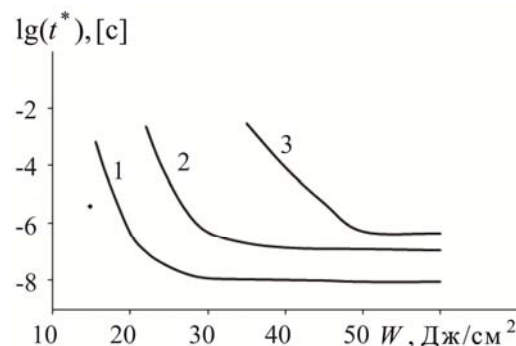


Рис. 11. Зависимость времени задержки зажигания ВВ от плотности энергии импульса электронов (линии расчет: 1 – PETN, 2 – HMX, 3 – RDX, точка – эксперимент [4])

Данный эксперимент достаточно хорошо объясняется при учете термоупругих напряжений, которые, как известно, влияют на энергию активации химической реакции [23], а также радиационно-термическим механизмом [24; 25]. Следует все таки заметить, что экзотермическая реакция вносит основной вклад в процесс зажигания ВВ электронным пучком наносекундной длительности.

Литература

1. Адуев, Б. П. Взрывное разложение азидов тяжелых металлов / Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров [и др.] // ЖЭТФ. – 1999. – Т. 116. – Вып. 5(11). – С. 1676 – 1693.
2. Медведев, В. В. Влияние неоднородного облучения на пороги зажигания двухосновного пористого топлива / В. В. Медведев // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – № 6. – С. 74 – 76.
3. Oleshko, V. I. Explosive Decomposition of FTDO Initiated by Laser Radiation Pulse and pulse of Accelerated Electrons / V. I. Oleshko, V. P. Tsipilev, V. V. Lysyk [et al.] // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 11/3. – С. 158 – 161.
4. Адуев, Б. П. Исследование ранних стадий взрывного разложения кристаллов тетранитропентаэритрита при иницировании импульсными электронными пучками / Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, С. С. Гречин [и др.], // Известия вузов. Физика. – 2007. – № 2. – С. 3 – 9.
5. Илюшин, М. А. Влияние добавок ультрадисперсных частиц углерода на порог лазерного иницирования полимерсодержащего светочувствительного взрывчатого состава / М. А. Илюшин, И. А. Угрюмов [и др.] // Химическая физика. – 2005. – Т. 24. – № 10. – С. 49 – 56.
6. Ковальский, А. А. К вопросу о зажигании баллистических порохов / А. А. Ковальский, С. С. Хлевной, В. В. Михеев // Физика горения и взрыва. – 1967. – Т. 3. – № 4. – С. 527 – 541.
7. Вилунов, В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ / В. Н. Вилунов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 190 с.
8. Ханефт, А. В. К иницированию азида свинца электронным импульсом / А. В. Ханефт // Физика горения и взрыва. – 1993. – Т. 29. – № 5. – С. 63 – 66.
9. Ханефт, А. В. Влияние распределения светового потока в лазерном пучке на критическую энергию зажигания конденсированного вещества / А. В. Ханефт // Химическая физика. – 1998. – Т. 17. – № 10. – С. 67 – 70.
10. Дугинов, Е. В. Влияние зависимости коэффициента поглощения от температуры на критическую энергию зажигания конденсированного вещества лазерным импульсом / Е. В. Дугинов, А. В. Ханефт // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. – № 4. – С. 127 – 136.
11. Ханефт, А. В. Влияние плавления на критическую энергию зажигания конденсированного взрывчатого вещества коротким лазерным импульсом / А. В. Ханефт, Е. В. Дугинов // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48. – № 6. – С. 47 – 53.
12. Быхало, А. И. Иницирование ТЭНа мощным лазерным излучением / А. И. Быхало, Е. В. Жужукало, Н. Г. Ковальский [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1985. – Т. 21. – № 4. – С. 110 – 113.
13. Ханефт, А. В. Критерий зажигания конденсированных веществ электронным импульсом / А. В. Ханефт. // Химическая физика. – 1998. – Т. 17. – № 8. – С. 132 – 137.
14. Физика взрыва; под ред. Л. П. Орленко. – М.: Физматлит, 2004. – Т. 1. – 824 с.
15. Беляев, А. В. Переход горения конденсированных систем во взрыв / А. В. Беляев, В. К. Боболев, А. И. Коротков [и др.]. – М.: Наука, 1973. – 292 с.
16. Детонация и взрывчатые вещества: сб. ст.; под ред. А. А. Борисова. – М.: Мир, 1981. – 392 с.
17. Баум, Ф. А. Термостойкие взрывчатые вещества и их действие в глубоких скважинах / Ф. А. Баум, А. С. Державец, Н. Н. Санасарян. – М.: Недра, 1969. – 160 с.
18. Мейдер, Ч. Численное моделирование детонации / Ч. Мейдер. – М.: Мир, 1985. – 384 с.
19. Шалл, Р. Физика детонации / Р. Шалл // Физика высоких плотностей энергии. – М.: Мир, 1974. – 488 с.
20. Ассовский, И. Г. Физика горения и внутренняя баллистика / И. Г. Ассовский. – М.: Наука, 2005. – 358 с.
21. Струнин, В. А. Моделирование горения октогена / В. А. Струнин, Л. И. Николаева, Г. Б. Манелис // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. – № 7. – С. 63 – 70.
22. Tatsuo Tabata and Rinsuke Ito. An Algorithm for the Energy Deposition by Fast Electrons // Nuclear Science and Engineering. – 1974. – V. 53. – P. 226 – 239.
23. Ханефт, А. В. Моделирование иницирования ТЭНа пучком электронов наносекундной длительности / А. В. Ханефт, Е. В. Дугинов, Г. А. Иванов // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14. – № 1. – С. 28 – 39.
24. Khanef, A. V. Radiation-thermal mechanism of PETN initiation in the absorption / A. V. Khanef, G. A. Ivanov // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 11/3. – С. 71 – 75.
25. Khanef, A. V. Radiation-thermal mechanism of initiation of PETN in the absorption region of the electron beam. Energetic Materials: 43th International Annual Conference of ICT, FRG, Karlsruhe, 26 – 29 iune / A. V. Khanef, G. A. Ivanov. – 2012. – P. 17-1 – 17-11.

Информация об авторах:

Ханефт Александр Вилливич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики КемГУ, 8-9132947480, khaneft@kemsu.ru.

Alexander V. Khanef – Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Department of Theoretical Physics, Kemerovo State University.

Долгачев Вадим Александрович – аспирант кафедры теоретической физики КемГУ, 89505843359, vadimdolgachev@gmail.com.

Vadim A. Dolgachev – post-graduate student at the Department of Theoretical Physics, Kemerovo State University.

Дугинов Евгений Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общенаучных дисциплин Кемеровского государственного сельскохозяйственного института, 89502719570, dugi_evgen@ngs.ru.

Evgeniy V. Duginov – Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of General Scientific Disciplines, Kemerovo State Agricultural Institute.

Иванов Георгий Анатольевич – аспирант кафедры теоретической физики КемГУ, 89236094492, indosjon@mail.ru.

Georgiy A. Ivanov – post-graduate student at the Department of Theoretical Physics, Kemerovo State University.

ФИЛОЛОГИЯ

УДК 81'27

ГЕНДЕРНЫЕ СТЕРЕОТИПЫ В ОЦЕНКЕ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЧЕЛОВЕКА В ПОЛИТИЧЕСКОМ ДИСКУРСЕ

(на материале публичных выступлений В. В. Жириновского
и обсуждения избирателей в социальных сетях)
А. Г. Апухтина, Н. М. Сергеева

GENDER STEREOTYPES IN ASSESSMENTS OF A PERSON'S INTELLECTUAL ACTIVITY IN THE POLITICAL DISCOURSE

(the example of V. V. Zhirinovsky's public speeches and voters' discussions in social networks)
A. G. Apukhtina, N. M. Sergeeva

В данной статье предполагается описание гендерных стереотипов русской языковой картины мира, наблюдаемых в отношении поведения человека с развитым интеллектом. Для современного этапа гендерных исследований в лингвистике важно обнаружить степень устойчивости в современном обществе стереотипов прошлого.

The paper present the description of gender stereotypes in the Russian linguistic picture of the world attributed to people with intelligence. At the modern stage, gender studies in linguistics demand investigation of the stability of the stereotypes of the past in the modern society.

Ключевые слова: ментальность, концептуальная лингвистика, концепт, гендер, стереотип.

Keywords: mentality, conceptual linguistics, concept, gender, stereotypes.

В изучении языковых механизмов гендерные теории остаются актуальными для современной отечественной лингвистики. Явления общения между мужчиной и женщиной, их вербально выраженные представления друг о друге содержат разные способы актуализации. Особый интерес представляет аксиологический аспект в ранжировании смысла риторических приёмов, в которых содержится политически заданный механизм воздействия через гендерные стереотипы.

Гендерные стереотипы – это шаблонные представления о различиях между мужчинами и женщинами, предписание мужчинам и женщинам вести себя в соответствии с выработанными в обществе правилами для представителей определённого пола [1, с. 339]. Собственно, это предубеждения, которые и представляют собой гендерные ожидания. Стереотипность мышления объясняется не только экономией речевых возможностей коммуникантов, но и закрепленностью за языковыми средствами порождением нового смысла, который становится утверждённой в обществе интуицией определённого знания о мире

или духовной практике. Опыт как знание коллектива закрепляется за неразложимыми языковыми формами, моделями, синтаксическими конструкциями, приобретает в языке наиболее четкие, легко воспроизводимые и быстро запоминающиеся словесные формулировки.

Наиболее линейный характер интерпретационного фона гендерно окрашенной реплики выдерживается в оценке интеллектуальной активности личности в политическом дискурсе. По мнению Т. Б. Рябовой: «Гендерные стереотипы включаются в политическую сферу на двух уровнях:

- 1) на уровне политических предпочтений избирателей;
- 2) на уровне эксплуатации в публичном дискурсе» [3, с. 65].

С помощью гендерных стереотипов субъекты социально-политических отношений не только оцениваются, но и ранжируются. Гендерные стереотипы, как показал контент-анализ политической прессы, эксплуатируются и в политической борьбе. Например, умственные способности мужчины и женщины в по-

литике измеряются шкалой не только «хорошо»/«плохо», но словами, содержащими экспрессивную тональность. Оценка умственной деятельности женщины может переходить за грань откровенных оскорблений. Для некоторых политических лидеров само словосочетание «женский ум» приобретает экспрессивную окраску и в политических кругах может быть воспринято как пренебрежение к человеку.

Поскольку маскулинность в системе координат власти оценивается выше, то власть воспринимается избирателями как исключительно мужское занятие, где нужно проявить силу, что невозможно для феминного поведения. Представления о мужественности/женственности субъектов коррелируют с представлениями об их силе/слабости и, как следствие, с убежденностью в том, какое положение они должны занимать в иерархии власти. Например, в сравнительно недавнем заявлении В. В. Жириновского по поводу назначения Э. С. Набиуллиной на пост главы ЦБ в качестве веского аргумента было использовано выражение: «Набиуллиной будет сложно на посту главы ЦБ, так как там нужны мужские мозги» (ИТАР-ТАСС).

Причем оценка «неспособность к интеллектуальной деятельности» высказывается, в большей степени, только в адрес женщин, имеющих, в том числе, активную политическую позицию. Очевидно, что такая безапелляционность связана с гендерным стереотипом распределения ролей между мужчиной и женщиной. Образ женщины в бытовательской среде связан с функцией домохозяйки: стирать, готовить, заниматься воспитанием детей. Повторение этого стереотипа можно встретить в высказываниях лидера политической партии ЛДПР – В. В. Жириновского: «Женщина должна сидеть дома, плакать, штопать и готовить» [4]. Отчасти этот стереотип эквивалентен роли женщины в истории немецкой культуры, где она связана с тремя «К»: Küche, Kirche, Kinder.

Использование гендерных стереотипов в политической сфере, в свою очередь, оказывает влияние на их воспроизводство и тем самым выступает фактором гендерного неравенства в российском обществе. Политический дискурс не только транслирует гендерные стереотипы, но и формирует новые стандарты маскулинности и феминности.

Приписываемые женщине моральные качества – заботливость, самопожертвование, мягкость, преданность семье, несмотря на их позитивную оценку, ценятся в политическом лидере ниже, чем компетентность, независимость, автономность, индивидуализм, приписываемые мужчинам. Хотя использование гендерных стереотипов, как правило, не преследует сознательную цель дискредитации женщин-политиков как таковых, оно влечет за собой снижение легитимности женственности в политической сфере и, как следствие, уменьшает возможность для женщин участвовать в структурах власти. Это ведет не только к неравенству в политической сфере, но и в конечном счете к социальному неравенству.

В русской языковой картине мира гендерные стереотипы, выражающие интеллектуальную активность мужчин и женщин, носят скрытый характер и становятся зеркальным повторением коммуникативных механизмов, истоком которых является стереотипное

поведение мужчин и женщин другой эпохи. Два века назад в русской культуре сложилось устойчивое представление о «женском уме» следующее: «женщина глупа», например, *Волос долог, да ум короток (Пословица)*; *Добрая кума живет и без ума (Пословица)*; *Волосу многонько, а разуму маленько (Пословица)*; «женщина не может точно выразить свои мысли», например, *Женские умы, что татарские сумы (Пословица)*; *Девичьи думы изменчивы (Пословица)*; *Меж бабьим «да» и «нет» не проденешь иголки (Пословица)*; «женщина, обладающая умом, опасна», например, *Умную взять – не даст слова сказать (Пословица)*; *Шей шубу теплее, а жену выбирай добрее (Пословица)*; *Собака умней бабы: на хозяина не лает (о вздорной жене) (Пословица)*.

В большей степени именно в русских анекдотах встречается образ «глупой блондинки», которая не может обладать умственными способностями в силу своих природных данных – у неё волосы светлого тона. Чаще всего в таких анекдотах блондинка не понимает значения слов, скрытого смысла фразы или понимает исключительно прямое лексическое значение слова, не различает паронимы: например, *Блондинка в зоопарке тщетно пыталась найти своего парня после его «смски»: "Я в обезьяннике" (Анекдот)*; *Мне мужчины говорят, что им со мной неинтересно, они говорят, что мне нужно пополнить свой силикон/Даша, не силикон, а лексикон! (Анекдот)*; *Блондинка жалуется: У меня компьютер не видит принтер, я уже и монитор на него повернула, а он всё равно пишет, что не видит. Что мне делать?/- Пальцем покажи (Пословица)*.

Концептуальная сфера «умственные способности человека» включает не только те концепты, номинанты которых связаны парадигматическими и синтагматическими отношениями, но и те концепты, которые содержат стереотипы, носящие деструктивный характер: например, концепты *шут, клоун, маска, лицедей*. Данные концепты структурируются понятийными признаками, которые реализуются деструктивными моделями, пересекая сферу ментальных концептов. Такие признаки, как «насмешка», «критика», «правда», «светский разговор» становятся деструктивными элементами в гендерных стереотипах, реализуемых в ментальной сфере политического дискурса.

Бинарные концепты *шут, клоун* репрезентируются в языке словарными дефинициями, которые связаны с понятием о необычном человеке, занятым только тем, что призван высмеивать человеческие пороки, критиковать ошибки правителя, говорить правду властителю о подчиненных и при этом не разрушать коммуникативный центр интеллектуального разговора, чтобы достоверность не терялась за ироническим тоном, смешными фразами и явными оскорблениями.

В средневековой западной народной культуре шутство было не только призванием, но и профессиональным навыком, которому могли обучить молодых людей. Шут жил во дворце и в его обязанности входило смешить монарха, членов его семьи, гостей, он должен был носить специальную одежду: шутовской колпак с бубенцами, в руках была погребушка, представляющая собой палочку, к которой был привязан

бычий пузырь, наполненный семенами гороха. Во время своих «представлений» шут должен был размахивать погремушкой, которая привлекала внимание слушателей. Шут считался символическим двойником короля, поэтому ему позволялось говорить всё, что он посчитает нужным сказать. Человек, исполняющий роль шута, должен был обладать сведениями обо всех событиях, происходящих в стране и знать всю конфиденциальную информацию о приближенных короля, а также обладать умением вести светский разговор, поддерживать интеллектуальную беседу. Безусловно, чтобы обладать такими качествами, шут должен был быть интеллектуально развитым человеком.

Структура концепта *шут* в современной действительности приобретает новые существенные элементы: *маска шута* или *клоуна* активно используется не только в карнавальном-театральной среде, но и «надевается» многими современными политическими деятелями. Например, политические высказывания В. В. Жириновского содержат прямые апелляции к структуре концептов *шут*, *клоун*, *актёр*. Аналитика политически ориентированных «Блогов» показала, что многие избиратели симпатизируют лидеру партии ЛДПР, но не решаются доверить ему свои голоса, так как считают его слишком одиозной фигурой: ср., например, *Нет... Жирик умён, но имидж клоуна позволяет ему многое (ник: Мудрец); Этот Клоун (да простит меня Олег Попов) берется утверждать что в Дет Доме лучше (ник: Искусственный интеллект) [авт. – сохраняется авторское написание]*.

Устоявшийся сценарий шутовства, который становится традиционным и для смеховой культуры современного человека: «гримасничать», «оскорблять», «намеренно громкая тональность в голосе», «активная жестикуляция», «алалия», объективируется в структуре концептуальной сферы «умственные способности человека» через деструктивные элементы в стереотипах: стереотип – умный человек должен быть серьёзным и спокойным; деструктивный элемент стереотипа – интеллектуально развитый человек может шутить и ерничать, если необходимо обнаружить пороки и обличить правонарушителей. Например, ср.: *У Жириновского интеллекта не меньше. Вот только очень часто говорит полную чушь, оскорбляя других направо и налево. Многие его не любят именно из-за этого. Он может ответить любому (ник: Мастер); Владимира Жириновского забросали капустой на пресс-конференции в Киеве. Жириновский прокомментировал инцидент со свойственной ему иронией. «Никто никого не обязан любить. Рабочие прохладные отношения», – сказал он (КМ.RU); Владимир Жириновский считается одиозной фигурой на российской политической сцене, с ним связано множество громких скандалов. Неоднократно становился участником драк и конфликтов в Госдуме и телевизионных проектах. Так, в феврале 2012 года на съемках телепередачи «Поединок» он оскорбил Аллу Пугачеву и весь отечественный шоу-бизнес в целом, уличив в продажности» (телепередача «Скандалы недели»).*

Деструктивный элемент стереотипа выражается в навязчивом откровении: коммуникант в разговоре снимает табу со всех видов тем, включая те, в которых участник разговора может дискредитировать себя

и изменить положительную репутацию в обществе. Например, ср.: *Если каждый мужчина имеет контакты с двумя-тремя женщинами, значит, и вы тоже имеете?/ – Вот опять ваши провокационные варианты! «А у вас как?» А зачем я буду раскрывать? Ведь жена будет читать это интервью! А вам лишь бы подать соль: у Жириновского есть еще дети и любовницы! / – А есть?/ – Все есть. И в большом количестве. Но если все рассказывать, это будет ударять по моей семье. Но вам на нее наплевать! Лишь бы открыть еще одну тайну Жириновского! Жириновский и счастье/ – Ваша жена с вами счастлива? / – Нет! Видите, как честно отвечаю. Потому что я не для семьи создан, а для политической работы (телепередача «Скандалы недели»).*

Таблица

Деструктивные элементы стереотипа в структуре концептуальной сферы ‘умственные способности человека’ в политическом дискурсе

<i>Деструктивные элементы / рефлексия политического дискурса</i>	<i>Само-оценка</i>	<i>Оценка избирателей</i>
Оскорбление	–	+
Темпераментность	+	+
Имидж клоуна/шута	–	+
Алалия	–	+
Чрезмерная жестикуляция	–	+
Откровенность/ честность	+	+
Нарушение личного пространства	+	+

В соответствии с данными таблицы «Деструктивные элементы стереотипа в структуре концептуальной сферы ‘умственные способности человека’ в политическом дискурсе» можно заключить, что гендерные стереотипы в выражении интеллектуальных способностей намеренно затемняются деструктивными элементами, чтобы оказаться в комфортных условиях для обсуждения острых тем в политике.

В современном российском обществе произошли изменения статусных и ролевых позиций мужчин и женщин, которые повлекли за собой кардинальные изменения в расстановке гендерных ролей, традиционных для маскулинной культуры. Мужчины и женщины получили возможность конкурировать друг с другом открыто в различных сферах деятельности. Хотя в XXI веке с позиции гендерной теории совершенно справедливо считается, что традиционные стандарты феминности и маскулинности односторонни и дисфункциональны, общество, формирующее гендерную идентичность, в воспитании, как правило, продолжает чётко ориентироваться на принятые в нём стандарты феминности и маскулинности.

Гендерные ожидания задаются доминантными (наиболее идеальными) моделями мужской и женской идентичности, с опорой на базовые константы. Для мужчин – это профессиональная самореализация; отличие от женщины; эмоционально сдержанное поведение; установка на роль добытчика [2, с. 62]. Для женщин – установка на материнство как основную сферу самореализации; быть хорошей хозяйкой; ори-

ентация на сферу межличностных отношений; установка на сохранение привлекательности как важного женского ресурса.

На сегодняшний день считается доказанным, что половых различий в общем уровне интеллекта нет, а существуют особенности, обусловленные спецификой строения женского и мужского мозга. Так, например, женщины обладают более сильной зрительной памятью, а мужчины сильнее в визуализации – им лучше удастся представлять предметы в пространстве. В исследуемый период такого рода специфика в виде готовых образцов и шаблонов представляла сложившееся общественное мнение.

Глупая женщина – это норма, умная – отклонение от нормы. Не то и не другое не порицается общественным мнением. А отклонение от нормы в данном случае считается привлекательным как нестандартная модель поведения.

Умный мужчина – норма, глупый мужчина – отклонение от нормы. В данном случае отклонение от нормы не одобряется обществом.

Глупая женщина – та, которая много болтает, умная – та, которая много говорит на «понятном языке». В высшем свете большим успехом пользовались те дамы, хозяйки салонов, которые могли поддержать любой мужской разговор. В данном случае быть умной значит быть эрудированной в сфере мужских интересов, например, читая мужской журнал.

Стереотип о высокой речевой активности женщин поддерживается следующими ментальными особенностями:

– женщины намного лучше мужчин умеют «считывать» и интерпретировать мимику, ценнейшее качество, позволяющее оперативно менять речевые стратегии;

– строение женского мозга позволяет выполнять несколько задач одновременно, например, говорить одновременно с несколькими собеседниками (мужчины в такой ситуации могут чувствовать себя некомфортно);

– мозг женщины способен обработать в два раза больше слов, чем мужской, соответственно, женщины имеют больший словарный запас, чем мужчины, поэтому они не «выпадают» из длительного и многословного обсуждения;

– женщины относительно просто переключаются с одной темы на другую, причем темы могут быть практически не связаны друг с другом.

Таким образом, гендерные стереотипы о том, что интеллектуальные способности по-разному выражены в мужчинах и женщинах: например, мужчинами транслируется из поколения в поколение миф о том, что в женщине не могут быть совмещены ум и красота. Считается, что дама может блистать либо красотой, либо интеллектом, но ни в коем случае одним и другим одновременно. В современном обществе остаётся стандартным представление о женщине, работающей в наукоемких областях – это женщина с непрезентабельной внешностью, отказывающаяся от модных причёсок и нарядов, «ботаничка». Мужчина же, напротив, имеет право на выражение в своём поведении интеллектуальных способностей, что придает его личности харизматичность и уверенность в себе.

Литература

1. Бендас, Т. В. Гендерная психология: учебное пособие / Т. В. Бендас. – СПб.: Питер, 2005. – 431 с.
2. Малкина-Пых, И. Г. Гендерная терапия / И. Г. Малкина-Пых. – М.: Эксмо, 2006. – 928 с.
3. Рябова, Т. Б. Гендерные стереотипы в политической сфере современного российского общества: социологический анализ: дис. ... д-ра социол. наук / Т. Б. Рябова. – Иваново, 2009. – 385 с.
4. Огородова, С. В. Жириновский: главе ЦБ нужны мужские мозги / С. Огородова. – Режим доступа: <http://www.1mgn.ru/novosti/politika/vzhirinovskiy-glave-tsb-nuzhni-muzhskie-mozgi.html>

Информация об авторах:

Апуктина Анна Геннадьевна – кандидат филологических наук, доцент Кузбасского регионального института развития профессионального образования, aag@krirpo.ru.

Anna G. Apukhtina – Candidate of Philology, Assistant Professor at Kuzbass Regional Institute for Development of Vocational Education.

Сергеева Наталья Михайловна – кандидат филологических наук, доцент кафедры общего языкознания и славянских языков КемГУ, nsergeeva2004@mail.ru.

Natalia M. Sergeeva – Candidate of Philology, Assistant Professor at Kemerovo State University.

УДК 82. 09 Толстой. 06

**ТОЛСТОВСКОЕ ВЕРОУЧЕНИЕ: УРОКИ И ПРАКТИКА.
ОБ ИСТОРИИ ТОЛСТОЙСКОЙ КОММУНЫ «ЖИЗНЬ И ТРУД»**
И. А. Юртаева

**TOLSTOY'S DOCTRINE: LESSONS AND PRACTICE.
THE HISTORY OF TOLSTOYAN «LIFE AND LABOUR» COMMUNE**
I. A. Yurtaeva

Работа выполнена при поддержке гранта РГНФ – Кузбасс. Лот № 12-14-42003

В данной работе рассматривается, как в реальной жизненной практике осуществлялись основные положения толстовского вероучения на примере истории толстовской коммуны «Жизнь и труд». В начале XX века толстовское движение было достаточно широко распространено, но большая часть коммун распалась в первые же годы установления советской власти. Толстовская коммуна «Жизнь и труд» просуществовала в селе Тальжино Кемеровской области до 1939 года. Глубокая убежденность членов коммуны в истинности религиозных идей писателя, знание творческого наследия Л. Н. Толстого позволили коммуне выстоять в сложных исторических условиях.

The paper focuses on study of implementation of Leo Tolstoy's doctrine in real life, with the history of Tolstoyan «Life and Labor» Commune as an example. In the early 20th century the Tolstoyan movement was rather widespread, however, the majority of the communes fell apart during the first years of the Soviet government. The «Life and Labor» Commune existed in the village of Talzhino, Kemerovo Oblast until 1939. The depth of the commune members' belief in the truth of the writer's ideas and their knowledge of Tolstoy's works allowed the commune to survive in such a difficult time.

Ключевые слова: коммуна, вероучение, история, историко-литературный процесс.

Keywords: commune, religious doctrine, history, historical-literary process.

Идеи толстовского вероучения получили широкое распространение уже в начале восьмидесятых годов XIX века. Данный период, конец семидесятых – начало восьмидесятых годов, осознавался современниками как период «остановки в общественном развитии», «период упадка», «эпоха ломки», когда перспективы дальнейшего развития не были определены, а время не было озаменовано значимыми общественно-революционными начинаниями или реформами. Кризис нашел проявление во всех сферах жизни, как в социально-общественных, так и религиозных. Поэтому не удивительно, что толстовское вероучение, практически единственное в сложных условиях «переходного времени», стало опорой для современников и приобрело многочисленных сторонников и последователей.

Л. Н. Толстой в это трудное время, совпавшее с его личным кризисом, поставил перед собой задачу буквально выработать в лаборатории строгой и точной науки идеал, универсальную истину, не изменяемую на протяжении веков. Л. Н. Толстой ищет ответ на главный вопрос, определяющий направленность его этико-религиозных исканий: «в чем смысл жизни, не уничтожаемый смертью» [24, с. 9]. Без ответа на этот вопрос писатель не мог жить и писать. Поэтому после завершения работы над романом «Анна Каренина» писатель замыкается в своем имении Ясная Поляна, фактически отстранившись от современности, с тем, чтобы в соответствии с требованиями эпохи решить поставленную задачу. На первом этапе поисков он обращается к естественным наукам: биологии, физике, химии, математике. Для Толстого разум безгрешен. «В рационализме Толстого... скрывается все та же вера в благостное, естественное состояние, в

доброту природы и природного», – отмечает Н. Бердяев [3, с. 471]. Однако писатель достаточно быстро осознал ограниченность рационалистического подхода. Поэтому следующим этапом его поиска становится обращение к величайшим религиям мира и основным философским учениям, выдержавших проверку временем, чтобы, используя метод интегрирования, вычленив основное этическое ядро, составляющее фундамент этико-религиозных учений. По мысли писателя, искомое этическое ядро является идеалом, неизменяемым на протяжении веков, и должно стать незыблемой опорой для человечества. В итоге исканий Л. Н. Толстой приходит к Нагорной проповеди. Учение Л. Н. Толстого не считается оригинальным учением. В религиозных учениях писателя интересует, прежде всего, этика. «В Евангелиях и, в особенности в Нагорной проповеди Евангелия от Матвея, Толстой видел готовый моральный кодекс, внедрение которого в ежедневную практику могло бы, как он думал, привести людей к счастливой жизни», – отмечает И. В. Видуэцкая [4, с. 51].

Толстовское вероучение не является мертвым догматом. Религия в понимании Толстого должна иметь этико-практическое значение. «Толстовская религия, – пишет В. Ф. Асмус, – есть больше критика, чем догма или мистическое настроение. Толстой на первый план выдвигает не собственно религиозное ее содержание, а способность веры быть силой жизни» [1, с. 9]. Именно эта специфика толстовского вероучения оказалась особенно значимой и привлекала к нему множество последователей – людей ярких и неординарных. Следует отметить, что идеи Л. Н. Толстого в этот период распространились достаточно

широко и притягивали представителей разных социальных лагерей, тем более что это учение возникло в момент одного из глубочайших кризисов христианства и стало необходимой опорой для последователей.

Однако последователи Л. Н. Толстого не были однородной массой. При всем многообразии судеб людей, примкнувших к толстовскому движению, можно выделить две основные группы последователей, разделивших идеи писателя и по-разному воплощавших их в жизни. Причина, позволяющая выделить две основные группы среди представителей толстовства, заключается в своеобразии жизненного пути и творческих исканий самого писателя. В творчестве и публицистике Л. Н. Толстого кризисного периода выделяются две линии: первая идет от личного кризиса самого писателя, вторая же связана с его переходом на позиции идеолога и защитника патриархального крестьянства. Проповеди Л. Н. Толстого, порождаящие стремление к опрощению, были адресованы, прежде всего, к представителям привилегированных сословий. Такое представление о жизненном пути личности выражено в таких повестях, как «Смерть Ивана Ильича», «Крейцера соната», «Записки сумасшедшего», «Дьявол», «Отец Сергей», в романе «Воскресение».

Представители простого народа, прежде всего, крестьяне, были жертвой существующего несправедливого миропорядка. По мысли Л. Н. Толстого, их жизнь – это идеал, к которому следовало стремиться. В творчестве писателя эта линия представлена в «Народных рассказах», в переводных произведениях, драме «Власть тьмы». Отказ от авторской индивидуальности, проявившийся в этих рассказах, соотносится с поиском смысла жизни, с идеями восточной философии, которые приобрели особое значение для писателя в «переходное время».

Следует отметить, что такое разграничение носит достаточно условный характер. Членами крестьянских коммун часто становились высокообразованные интеллигентные люди.

Сам Л. Н. Толстой, как известно, никогда не отождествлял себя полностью со своими последователями, хотя он много помогал нуждающимся, уделяя внимание, прежде всего, задачам просветительского характера. Причины такого отношения великого писателя к своим последователям кроются в его сложной и противоречивой натуре. Тип «кающегося дворянина» в кризисный период вызывал ироническое отношение у писателя, что же касается крестьянских коммун, то несмотря на то, что идеальное начало он видел в народе, в народной вере, тем не менее он не мог переступить через собственную индивидуальность, преодолевая до конца внутренние противоречия.

Существует мнение о том, что Л. Н. Толстой отрицательно относился к коммуна, члены которых, устраивая жизнь в общинах, руководствовались его учением. Так, например, А. Б. Гольденвейзер записал ответ Л. Н. Толстого музыканту М. М. Клечковскому, рассказавшему о своем намерении устроиться в общине: «Зачем община? Не надо отделяться от всех людей. Если в ком есть что хорошее, пусть этот свет распространяется вокруг него там, где он живет. Сколько людей устраивалось общинами, и из этого ничего не выходило. Сначала вся энергия уходила на

внешнее устройство жизни, а когда устраивались, начинались ссоры, сплетни, и все распадалось... Только одно надо помнить, что идеал внешней жизни вполне осуществить нельзя, так же как и духовной. Все дело в постоянном приближении» [6, с. 230 – 232].

Справедливо мнение Т. В. Петуховой, которая считает, что «Л. Н. Толстой осторожно относился к активизации толстовского движения как деятельности общественной, прежде всего, потому, что боялся, как бы дела внешние не затмили главное дело для каждой души – стремление к Богу, нравственному самоусовершенствованию» [15, с. 13]. По мнению Т. В. Петуховой, «Л. Н. Толстой стремился к тому, чтобы люди, воспринявшие его идеи или сами пришедшие к аналогичным умозаключениям, сознательно переходили к новому образу жизни. Более всего он боялся обмана и лицемерия, которые послужили причиной его разочарования в православии» [15, с. 12].

Несмотря на широкое распространение движения, изучению толстовских коммун долгое время не уделялось достаточного внимания, а в немногочисленных работах, посвященных проблемам толстовского движения, в силу исторических причин сознательно искажалась и упрощалась суть идей великого писателя, игнорировалась и скрывалась значительная распространенность его идей. При таком подходе односторонне высвечивались те тенденции, которые в соответствии с актуальными задачами классовой борьбы неверно и односторонне трактовали вероучение Л. Н. Толстого и попытки его практического осуществления. Так, например, Л. Аксельрод (Ортодокс) в статье «Лев Толстой и социалдемократия» писал: «Учение Л. Н. Толстого о непротавлении злу насилем не только не противоречит русскому государству, а есть, наоборот, не что иное, как возведенное в вечный нравственный принцип вековое рабство» [1, с. 23]. Ем. Ярославский стремился представить толстовское движение только как движение представителей узкой группы «раскаившихся» представителей правящего сословия к опрощению, возникшего под влиянием разоблачительных статей Л. Н. Толстого. «Толстовство – не для широких масс, даже и верующих, даже религиозных. Толстовство – это надежда и спасение, главным образом, для небольшой группы интеллигентов, которое корнями уходит в прошлое, которое не приемлет нового общества, и для которого критика пролетарской диктатуры, отказ помогать с оружием в руках пролетариату и крестьянству покончить с классовыми врагами является прикрытием для того, чтобы жить в «келье под елью», уйти от классовых битв, захватывающих все более глубоко широкие массы. Толстовство в настоящее время является учением узких интеллигентских кружков, среди которых вы найдете много «бывших людей» – бывших помещиков, бывших офицеров царской армии, дворян, озлобленных против советской власти, интеллигентов, которые из питания вегетарианской пищей создали целое философское учение» [23, с. 23].

Но несмотря на широкое распространение движения, изучению толстовских коммун не уделялось достаточного внимания. В первые годы после революции советская власть лояльно относилась к существованию крестьянских коммун, но такая ситуация изменилась

достаточно быстро. Еще в 1970-х годах исследователи писали о том, что толстовские коммуны просуществовали недолго и исчезли после революции. «Толстовство как общественное движение просуществовало до Октябрьской революции и в дальнейшем потеряло свое значение», — отмечает З. В. Калиничева в статье, опубликованной в 1978 году [8, с. 31].

Считалось, что последователей Толстого не осталось. Действительно, расправа с крестьянской культурой, в рамках которой расправились и с толстовцами, вскоре после революции приобрела самые широкие масштабы. Анализируя последствия культурной революции для деревни, Ксения Мяло пишет о том, что «тотальному разрушению подверглась сама культурная основа, вокруг которой формировалась деревня как социальная и хозяйственная единица» [14, с. 256].

Толстовство называли «наиболее вредной сектой» [17, с. 51], деятельность которой была связана с уходом от реальности. А. И. Клибанов, отдавая дань требованиям своего времени, писал, что «моральное банкротство толстовства явилось закономерным следствием несостоятельности и реакционности его идей, а равно и глухой самоизоляции толстовцев от действительных нужд и интересов народа» [9, с. 132].

Существует мнение о том, что «Толстой 50 – 70-х годов явно не понимал идеи крестьянской революции, явно отстранялся от революционно-демократического движения, как впоследствии Толстой 900-х годов не понимал революции 1905 года, отстранялся от борьбы пролетариата» [21, с. 297]. Но дело заключается не столько в «непонимании» Л. Н. Толстого, сколько в том, что в своих поисках Толстой всегда стремился дойти до самой сути, до первоисточков того или иного явления. Поэтому классовый подход для писателя как философа, мыслителя, моралиста был неприемлем в силу своей ограниченности и только затемнял возможность понимания смысла исторического процесса. По мысли писателя, жизнь человеческая неизменна в своих истоках. В статье «Прогресс и образование» 1862 г. он писал о том, что «общего закона движения человечества вперед нет, как то нам доказывают неподвижные восточные народы». Отказываясь по сути дела от истории, Л. Н. Толстой писал, что «история только скрывает правду». Не случайно для иллюстрации этой идеи писателя исследователи обращаются к образу Платона Каратаева: «Образ Платона Каратаева в «Войне и мире» олицетворяет закон стихийной, «роевой жизни человечества» и служит художественным выражением бессмысленности и бесплодности каких бы то ни было сознательных переустройств общественной жизни» [20, с. 221]. Крестьянство, являясь основой русской жизни, определяет самобытность пути развития России. Жизнь и труд крестьянина наиболее созвучны природным ритмам и в наименьшей степени подвержены социально-историческим переменам. Поэтому крестьянской общине Л. Н. Толстой придает особое значение, но его позиция при решении данного вопроса принципиально отлична от представлений народников: «Подобно народникам, Толстой за сохранение общины. Но народники идеализируют крестьянскую общину как наиболее естественную форму социальной организации общества. Толстой же идеализиру-

ет общину как такую форму общественной организации, которая не нуждается в государственной власти» [20, с. 228].

В своих поисках Л. Н. Толстой обращается к «наивному, естественному рационализму» [3, с. 47]. Идеал он видит в народе, народной вере. Поэтому закономерно, что крестьянство, как та часть общества, которая наиболее близка к естественному состоянию и таким образом разумному закону жизни, становится ориентиром для Толстого.

После кризисного перелома 1880-х годов Л. Н. Толстой утвердился на позициях идеолога и защитника патриархального крестьянства. Созданные в этот период произведения писатель адресует новому читателю – «почтенному, умному, деревенскому рабочему человеку, преимущественно из тех истинно религиозных людей из народа», которых писатель хорошо знал. «Возведение Толстым крестьянского взгляда на вещи в значение абсолютной истины, общечеловеческой нравственности и вовлекло в сферу рассмотрения Толстого все важнейшие вопросы современного ему общественного бытия» [11, с. 288]. Поэтому закономерно, что крестьянство и стало той частью общества, которая прежде всего восприняла учение Толстого. Для этой части общества не существовало противоречий ни в учении, ни в мировоззрении Л. Н. Толстого, поскольку жизнь крестьянина, по мысли писателя, наиболее близка к идеалу. Для крестьян учение Толстого было органично, потому что для них это не мертвая догма, а вероучение, дающее силу жизни, нравственное руководство на каждый день. Б. В. Мазурин – лидер и идеолог толстовского движения, возглавлявший долгое время коммуны «Жизнь и труд», писал об этом: «Напрасно было бы искать в нашей жизни признаков религиозности в том смысле, как это понимают церковники и безбожники: никаких обрядов, никакого культа, никаких молитвенных собраний, – ничего этого не было. И даже если взять глубже – не было никаких догматов, катехизисов, программы авторитетов, непрерываемых каких-либо писаний. Было свободное приятное понимание и пути жизни, которое так сильно и ярко выразил Л. Н. Толстой, и это было не потому только, что так сказал Толстой, а и потому, что каждый чувствовал это в большей или меньшей степени и в себе, в своем сознании, в своей душе» [12, с. 114].

Вероучение Толстого обращено к самой сути, к основам крестьянской жизни, поэтому сила его идей была настолько притягательна, что некоторые из коммун смогли продержаться в сложных исторических условиях, несмотря на разгромы, удивительно долгое время. О значимости вероучения свидетельствует и тот факт, что и в настоящее время существуют зарегистрированные толстовские коммуны, хотя в количественном плане толстовских коммун было не так и много.

Толстовцы не были объединены в одну организацию, не были связаны какими-либо жесткими требованиями. Нельзя сказать, что их жизнь была строго регламентирована, но главное, что их объединяло в конечном итоге – это единство общих устремлений или, как говорили они о себе сами, «неискоренимая тяга к справедливости, любовь к правде, к добру, ко всему живому». Первые толстовские коммуны возникли еще при жизни великого писателя, но некоторые из них

продолжали возникать и после революции. К такому типу коммун относится и коммуна «Жизнь и труд», которую возглавил Борис Васильевич Мазурин.

Коммуна образовалась в двадцатые годы девятнадцатого века под Москвой. Но в дальнейшем толстовцы были переселены в Сибирь. В поселке Тальжино под Новокузнецком, тогда еще называвшемся Сталинском, практически на голом месте, за очень короткий срок толстовцы сумели создать крепкое коллективное хозяйство, которое достаточно успешно развивалось в сложных условиях того времени. В первые годы существования коммуны жизненный уклад ее членов складывался стихийно. Возможность объединения толстовцев в рамках коммуны представлялась спорной. О ненужности коммуны говорили и лица, близкие по взглядам Л. Н. Толстому, считавшие, что любые организационные формы могут лишь мешать задаче осуществления естественного закона жизни, между тем сам писатель считал, что единение – важнейший закон бытия человеческого. Поэтому вопрос о формах такого единения представлялся достаточно сложным. Казалось бы, что самым простым ответом на вопрос о целях создания коммун мог быть ответ о необходимости достижения, прежде всего, духовных целей. Б. В. Мазурин как один из лидеров и идеологов толстовского движения показал ограниченность и даже ошибочность такого подхода.

В «Рассказе и раздумьях об истории одной толстовской коммуны «Жизнь и труд» он писал: «Стараться соединиться со всеми людьми в хорошем мы можем и должны всегда и везде, не только в коммуне. Единение же только с членами коммуны есть сектантство, значит это не приводит людей свободных в коммуну. ... коммуна в смысле духовной жизни значения не имеет... Мы собрались вокруг земли, вокруг труда, вокруг хлеба» [12, с. 111].

Известно, что Л. Н. Толстой, оказывая поддержку своим последователям, никогда не стремился возглавить движение. Он опасался возможности превращения коммун и общин в секту. Сектантский подход был чужд и членам коммуны «Жизнь и труд», глубоко проникнувшим в суть толстовского учения. Б. В. Мазурин, характеризуя принципы объединения в коммуне, писал: «Религиозность понималась у нас как внутреннее отношение к жизни, ко всему миру и к себе и проявлялась не в обрядах и культах, а в отношении к жизни, в поведении, вытекавшем из понимания жизни: отказ от оружия, вегетарианство, трезвость, честность и доброе отношение к людям и всему живому, свободолюбие и признание равенства всех людей и отсюда – несогласие с государственной формой жизни, как основанной на насилии человека над человеком, а не на разумных, добрых началах; отрицание всяких суеверий, обрядов и церквей, отрицание общественной молитвы, отсутствие погони за богатством» [12, с. 145]. Такое мироощущение и его практическое осуществление с трудом поддавалось каким-либо видам формализации. Тем не менее члены коммуны «Жизнь и труд» смогли найти нужные формулировки и закрепить в уставе духовные основы, определившие связь и ритм жизни ее членов.

Естественно, что формулировка принципов объединения такого рода как коммуна в Тальжино могло вызвать затруднения. Но реализация толстовского

учения на практике в коммуне «Жизнь и труд» могла быть успешной только благодаря строгой дисциплине и убежденности членов коммуны в истинности толстовского вероучения. Т. В. Петухова приходит к выводу о том, что «наиболее правильным было бы определить движение единомышленников Л. Н. Толстого как религиозно-этическое движение, имеющее социальную направленность» [15, с. 100].

Характеризуя структуру отношений в коммуне, Е. Д. Мелешко отмечает, что «коммуна по своим экономическим принципам и соответствующей структуре управления, представляя собой общественное хозяйство, основанное на принципах равенства, равного распределения по труду, подчиняющееся системе планового хозяйства» [10, с. 283].

В коммуне был принят Устав (1931), в котором говорится о том, что «коммуна имеет своей целью путем организации единого хозяйства на основе полного обобществления земли, жилищ и труда, инвентаря и прочих средств производства удовлетворять жизненные и культурные потребности своих членов» [5, с. 449].

Не все могли выдержать тяжесть крестьянского труда, но в коммуне труд воспринимался как духовная потребность. Именно крестьянский труд стал главным фактором, который позволил коммуне выстоять в сложной исторической ситуации. Такое отношение к труду было закреплено в «Уставе коммуны «Жизнь и труд» 1931 г. Согласно уставу «ни один из членов коммуны, независимо от его выбранной должности или специальности, не может отказываться от несения физической работы» [5, с. 453].

Толстовцы никогда не стремились к власти, ибо таковы были их убеждения. Однако они проявили удивительную стойкость в последовательности осуществления в жизни своих убеждений, при этом никогда не прибегая к насилию. «В правовом отношении коммуны, будучи юридически и официально признанными, существовали на негосударственной основе в полном согласии с духом толстовского учения, отрицающего государственное насилие, как и всякое насилие вообще. В этом плане опыт толстовских земледельческих коммун, длительное время мирно сосуществовавших с советским режимом, представляет исключительный интерес» [13, с. 283]. В первые годы советской власти создались благоприятные условия для появления коммун и разного рода объединений. Следует отметить, что хотя В. И. Ленин считал учение Л. Н. Толстого вредным, говоря, что оно «безусловно, утопично и по своему содержанию реакционно», он не прибегал к искоренению толстовства как такового и верил в искренность убеждений толстовцев. А. В. Луначарский на одном из диспутов в Москве сказал, что толстовцы остались единственными идейными противниками марксистов, не запятнавшими себя никакими антисоветскими действиями. Но позднее при Сталине ситуация резко изменилась. С началом сплошной коллективизации толстовцев выселяют подальше на восток. Так оказались в Сибири и члены толстовской коммуны «Жизнь и труд». Хозяйство коммунаров успешно развивалось, несмотря на противодействие со стороны властей.

Расцвет движения последователей Толстого, происходивший параллельно с развитием «классовой борьбы», пришелся как раз на период культурной революции. Одной из задач культурной революции являлась борьба с религией. Были разрушены ценнейшие памятники культуры и архитектуры. Особенно жестокой была расправа с самобытной крестьянской культурой. «Разгром, которому на переломе 20 – 30-х годов подверглась патриархальная культура русского крестьянства, позволял по своему драматизму сравнения самые масштабные», – пишет К. Мяло [14, с. 245]. Борьба с религией как проявление классовой борьбы привела к гибели многие тысячи крестьян, в том числе и последователей религиозно-философского учения Л. Н. Толстого. Антирелигиозные деятели того времени писали о толстовстве как о «наиболее вредной секте», считая, что оно является прикрытием для того, чтобы жить «в келье под елью», «уйти от классовых битв» [23, с. 18 – 19]. Одной из наиболее стойко державшихся в сложной исторической ситуации является коммуна «Жизнь и труд». Судьба этой коммуны уникальна. Члены этой коммуны выделялись среди других глубоким знанием творчества, публицистики, трактатного наследия великого писателя, были высокообразованными людьми, стремились охватить и тот круг чтения, который интересовал Л. Н. Толстого. Сохранились воспоминания о разных типах коммун, где действительно не обошлось без перегибов. Неоднозначные оценки давались учению Л. Н. Толстого. Стефан Цвейг писал, что «серьезность и объективность Толстого с небывалой силой углубили совесть нашего поколения, но его угнетающие теории представляют собой сплошное покушение на чувство радости жизни, монашеско-аскетическое отталкивание нашей культуры в невосстановимое первобытное христианство» [22, с. 309].

Между тем в толстовской коммуне «Жизнь и труд» все было иначе. Крестьяне-толстовцы писали в своих воспоминаниях о том, какой радостной была их жизнь, организованная в соответствии с учением Л. Н. Толстого, труд на общее благо. Для них толстовское вероучение было не мертвой догмой, а этико-практическим руководством на каждый день, определившим ритм их жизни в созвучии с природным ритмом.

Толстовскому движению, как и региональной культуре, особенно крестьянской культуре, не уделялось достаточного внимания. Н. К. Пиксанов в двадцатых годах XIX века писал об этом: «Подчиняясь централистским тенденциям, наша историческая мысль под новой русской культурой и литературой понимает собственно литературу и культуру столичную, не учитывая, просто забывая областную... в движениях и поворотах «русской», т. е. общерусской, столичной литературы, но мы много не поймем, если не изучим областных культурных гнезд» [16, с. 35]. Толстовское движение долгое время замалчивалось. Между тем справедливо мнение М. И. Горбунова-Посадова о том, что «жизнь и работа друзей и единомышленников Л. Н. Толстого представляют собой значительную сторону в духовной истории России (и не только России) с 80-х годов XIX века до 30-х годов века XX (когда толстовство как организованное движение было уничтожено), что необходимо приложить

все усилия, чтобы воскресить ее из мрака замалчивания» [7, с. 3].

Глубокие исследования, посвященные толстовству, только начинают появляться в последнее время [13; 15]. Воспоминания последователей и единомышленников Л. Н. Толстого, уцелевших после репрессий, выходят из печати в конце семидесятых годов. Их авторами являются члены толстовских коммун, уцелевшие после репрессий. Они стремились заполнить пробел в осмыслении культурно-исторического наследия, крестьянского движения в России. Поскольку долгое время не было попыток осмысления извне, а история толстовского движения замалчивалась или была представлена искаженно, крестьяне, толстовцы начали писать сами. Значительным вкладом в развитие представлений о толстовском движении стало издание сборника «Воспоминания крестьян-толстовцев. 1910 – 1930-е годы», в который были включены воспоминания лидера коммуны «Жизнь и труд» Б. В. Мазурина. Рассказ и раздумья об истории одной толстовской коммуны «Жизнь и труд» были опубликованы практически одновременно с «Колымскими рассказами» В. Шаламова, воспоминаниями Е. Керсновской «Наскальная живопись», «Архипелагом ГУЛАГ» А. И. Солженицына. Борис Васильевич Мазурин был ярким представителем того самого аристократического типа русского крестьянина, который стал идеалом для Л. Н. Толстого в кризисный период, и к которому было прежде всего обращено учение писателя. Сам себя он считал именно крестьянином.

Толстовская коммуна «Жизнь и труд» просуществовала в сложных, враждебных условиях до 1939 года, доказав свою жизнеспособность. Несмотря на утопичность идей толстовцев, причины распада коммуны были чисто внешними. В 1939 году подавляющее большинство членов коммуны было сослано в сталинские лагеря. Но и в этих суровых условиях коммунары сохраняли верность своим идеалам. Даже находясь на грани жизни и смерти, бывшие члены коммуны стремились придерживаться вегетарианства, не отвечали насилием на насилие. Б. В. Мазурин провел десять лет в лагерях. Жизнь разметала его единомышленников, многие из них погибли. Но и после всех выпавших на его долю испытаний он сохранял верность толстовскому вероучению, последовательно проводя его в жизнь. «Пусть не останется в живых ни одного явного единомышленника Толстого, но идеи его, его учение о жизни имеют глубокие корни в сознании всех людей. Это учение не выдуманно, а жизненно. Поэтому оно все более и более будет входить в сознание и жизнь всех людей, иногда путем тяжелого опыта. Есть еще люди на земле, которые верят в путь насилия, вооружения, войн. Но это путь обреченных. Разум, мир, братская солидарность, безнасилие – путь Толстого должен победить», – писал в одном из писем, адресованных автору этой статьи, Б. В. Мазурин.

История существования толстовской коммуны «Жизнь и труд» является значительным вкладом в духовную историю России. По сути дела факт появления и существования коммуны является реализацией крестьянской мечты об идеальном общественном устройстве, народной утопией. «Утопические идеи и учения были важной формой выражения положитель-

ных идеалов, идеологической концентрацией социально-преобразующей энергии классов, общественных слоев, игравших значительную роль в истории своей страны и своего народа», – отмечает А. И. Клибанов [10, с. 6]. Возникновение утопических идей и учений занимает значительное место в развитии общественной мысли. Их появление свидетельствует о неудовлетворенности существующими социально-общественными условиями, о вере в возможность достижения идеального социально-общественного устройства. Конец XIX века становится временем наибольшего распространения русской народной утопии. Имя Л. Н. Толстого было тесно связано с крестьянским утопическим движением, с поисками социальных идеалов и возможными способами их воплощения в действительности. Л. Н. Толстой стал выразителем надежд и чаяний кре-

стьянского сословия. Его литературно-публицистическое наследие можно использовать «в качестве пособия для познания того, как складывалась утопия в народной среде» [18, с. 15].

Современные исследователи, отвечая на вопрос о том, способна ли «толстовская версия христианства устранить беды и несчастья людей или хотя бы заметно их облегчить», пишут, что «сама история сделала этот вопрос риторическим, отвергнув толстовское учение ввиду его абсолютной непригодности и утопичности» [19, с. 165].

Но тем не менее сам факт существования крестьянской утопии в рамках другой социальной утопии был явлением уникальным и подтверждает значимость учения Л. Н. Толстого.

Литература

1. Аксельрод (Ортодокс), Л. Лев Толстой и социалдемократия // Научное мировоззрение. – № 3 (Издание Мари Малых). – 1906.
2. Асмус, В. Ф. Религиозно-философские трактаты Толстого / В. Ф. Асмус // Л. Н. Толстой. Полн. собр. соч.: в 90 т. – Т. 23. – М., 1957.
3. Бердяев, Н. Ветхий и Новый завет в религиозном сознании Л. Толстого / Н. Бердяев. Философия творчества, культуры и искусства: в 2 т. – Т. 2. – М.: Искусство, 1994. – 510 с.
4. Видуэцкая, И. В. Л. Н. Толстой. Нравственно-философские искания (1880 – 1890 гг.) / И. В. Видуэцкая, Н. С. Лесков // Толстой и литература народов Советского Союза. – Ереван, 1978.
5. Воспоминания крестьян-толстовцев. 1910 – 1930-е годы. – М., 1989. – 480 с.
6. Гольденвейзер, А. Б. Вблизи Толстого / А. Б. Гольденвейзер. – М., 1989. – 488 с.
7. Горбунов-Посадов, М. И. Вместо предисловия / М. И. Горбунов-Посадов // Воспоминания крестьян-толстовцев. 1910 – 1930-е годы. – М., 1989.
8. Калининцева, З. В. Исторические судьбы толстовцев / З. В. Калининцева // Наука и религия. – 1978. – № 9.
9. Клибанов, А. И. Из мира религиозного сектантства / А. И. Клибанов. – М., 1974. – 254 с.
10. Клибанов, А. И. Народная социальная утопия в России / А. И. Клибанов. – М., 1977.
11. Куприянова, Е. Н. Эстетика Л. Н. Толстого / Е. Н. Куприянова. – М.; Л. 1966.
12. Мазурин, Б. В. Рассказ и раздумья об истории одной толстовской коммуны «Жизнь и труд» / Б. В. Мазурин // Воспоминания крестьян-толстовцев. 1910 – 1930-е годы. – М., 1989.
13. Мелешко, Е. Д. Христианская этика Л. Н. Толстого / Е. Д. Мелешко. – М.: Наука, 2006. – 309 с.
14. Мяло, К. «Оборванная нить...» / К. Мяло // Новый мир. – 1988.
15. Петухова, Т. В. Коммуны и артели толстовцев в советской России (1917 – 1929 гг.) / Т. В. Петухова. – Ульяновск, 2007.
16. Пиксанов, Н. К. Областные культурные гнезда / Н. К. Пиксанов. – М.: ГАИЗ, 1928.
17. Путинцев, Ф. О «толстовствующих» / Ф. Путинцев // Антирационализм. – 1928. – № 7.
18. Рындзюнский, П. Г. Идеинная сторона крестьянских движений / П. Г. Рындзюнский // Вопросы истории. – 1983. – № 5.
19. Сабиров, В. Ш. Жизнь и смерть, любовь и насилие / В. Ш. Сабиров, О. С. Соина (Учение о непротавлении. Этика и философия Л. Н. Толстого.) // Философия ненасилия Л. Н. Толстого: точка зрения. – Екатеринбург, 2002. – 246 с.
20. Тмарченко, Д. Народничество Льва Толстого / Д. Тмарченко // Звезда. – Л.: Гослитиздат, 1935. – № 11.
21. Успенский, И. Н. Лев Толстой и русское крестьянство / И. Н. Успенский // Изв. АН СССР. Отделение лит. и яз. – 1953. – Т. XII. – Вып. 4.
22. Цвейг, С. Три певца своей жизни: Казанова, Стендаль, Толстой / С. Цвейг. – М., 1992.
23. Ярославцев, Е. Л. Н. Толстой и «толстовцы» / Е. Ярославцев. – М.: ОГИЗ, 1938.
24. Толстой, Л. Н. Полн. собр. соч.: в 90 т. – Т. 24 (Юбилейное издание). – М., 1958.

Информация об авторах:

Юртаева Ирина Алексеевна – кандидат филологических наук, доцент кафедры русской литературы и фольклора КемГУ, 8(384-2) 36-30-41, irina.iourt@mail.ru.

Irina A. Yurtaeva – Candidate of Philology, Assistant Professor at the Department of Russian Literature and Folklore, Kemerovo State University.

ХИМИЯ

УДК 544.454

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ
ТЕТРАНИТРОПЕНТАЭРИТРИТА И ГЕКСОГЕНА

Б. П. Адуев, С. С. Гречин, И. Ю. Лисков

INVESTIGATION OF THE CHARACTERISTICS OF OF PETN AND RDX CRYSTALS EXPLOSIVE
DECOMPOSITION

B. P. Aduiev, S. S. Grechin, I. Yu. Liskov

Проведены измерения спектров свечения монокристаллов гексогена в довзрывном режиме при облучении импульсным пучком электронов ($0,25 \text{ МэВ}$, 20 нс , 40 Дж/см^2) при температурах 80 К и 300 К . При 300 К выявлена весьма узкая полоса свечения с максимумом на длине волны 380 нм . При понижении температуры образца было обнаружено смещение максимума полосы свечения с 380 нм при 300 К на 370 нм при 80 К .

Измерены температурные зависимости экситонных полос свечения гексогена в довзрывном режиме. Выявлен рост интенсивности свечения с понижением температуры образца на длине волны 370 нм . На длине волны 460 нм температурная зависимость интенсивности свечения не обнаружена.

При использовании второй гармоники неодимового лазера (532 нм , 10 нс , $0,8 \text{ Дж}$) выявлена возможность инициирования взрыва поликристаллов тэна. Измерена зависимость вероятности взрыва образцов от плотности энергии инициирующего импульса. Критическая плотность энергии, соответствующая 50% вероятности взрыва образца тэна, составляет величину $H_{\text{cr}} = 12,3 \text{ Дж/см}^2$. Сделано предположение, что при инициировании образцов второй гармоникой лазера ионизация молекул тэна может происходить по механизму двухфотонного поглощения. Последующие процессы взрывного разложения, по-видимому, протекают аналогично, как и при электронно-пучковом воздействии.

The measurements of the emission spectra of single RDX crystals in the predetonation mode when irradiated with an electron beam pulse (0.25 MeV , 20 ns , 40 J/cm^2) at the temperatures of 80 K and 300 K are reported. At 300 K , a very narrow emission band with a maximum at 380 nm was revealed. With decreasing of the sample temperature to a shift in the maximum emission band from 380 nm at 300 K to 370 nm at 80 K was found.

The temperature dependence on the exciton luminescence bands of RDX in the predetonation mode was measured. An increase in the luminescence intensity with decreasing temperature of the sample at the wavelength of 370 nm was detected. At the wavelength of 460 nm , the temperature dependence of the luminescence intensity was not found.

When using the second harmonic of Nd: YAG laser (532 nm , 10 ns , 0.8 J), the possibility of initiating an explosion of PETN polycrystalline was revealed. The dependence of explosion probability on the energy density of the initiating pulse was measured. The critical energy density corresponding to 50% probability PETN explosion is $H_{\text{cr}} = 12.3 \text{ J/cm}^2$. The authors assume that at samples initiation by the second harmonic of the laser, ionization of PETN molecules may go by the mechanism of two-photon absorption. The subsequent processes of explosive decomposition, apparently, proceed similarly as in the case of electron-beam exposure.

Ключевые слова: электронный пучок, гексоген, тэн, лазер, взрыв, двухфотонное поглощение.

Keywords: e-beam, RDX, PETN, laser, explosion, two-photon absorption.

Введение

Метод электронно-пучкового инициирования в сочетании с аппаратурой, позволяющей регистрировать процесс взрывного разложения в реальном масштабе времени, дает возможность изучения самых начальных этапов зарождения и развития химических реакций как на предвзрывной, так и на детонационной стадии. Понимание начальных стадий взрывного разложения взрывчатых веществ позволит в дальнейшем целенаправленно воздействовать на них с целью регулирования чувствительности к различного рода воздействиям.

Механизм взрывчатого разложения высокоэнергетических материалов при воздействии на них лазерных импульсов в настоящее время не имеет однозначной интерпретации. Ключевым вопросом на начальной стадии взаимодействия излучения с взрывча-

тым веществом (ВВ) является механизм поглощения энергии в образце. Распространенная точка зрения заключается в том, что с увеличением плотности энергии лазерных импульсов N при неких значениях N^* меньше критического значения H_{cr} в зоне воздействия возникают свободные носители электрического заряда в результате ионизации дефектных мест кристалла [1]. Это приводит к нелинейному росту поглощения, размножению свободных носителей по лавинному механизму и оптическому пробое, порог N^* которого связывают с порогом кратерообразования [2]. В [3; 4] указывают толщину слоя поверхностного пробоя $30 - 80 \text{ мкм}$. Следует отметить, что цитируемые работы и многие другие проводились с использованием первой гармоники неодимового лазера ($1,06 \text{ мкм}$) работающего в режиме модуляции добротности. Систематические исследования зависимости порога взрывного

разложения ВВ от длины волны излучения не проводились. Имеются отдельные работы [5; 6], результаты которых нуждаются в экспериментальной проверке в одинаковых условиях эксперимента при воздействии различных длин волн излучения.

Методика эксперимента и оборудование

Электронно-пучковое воздействие.

В качестве объектов исследования использовались монокристаллы гексогена с поперечными размерами $3 \div 5$ мм и толщинами $1,1 \div 1,8$ мм, массами $20 \div 30$ мг. Применялась традиционная схема, включающая источник возбуждения, монохроматор для выделения узких спектральных интервалов, фотоумножитель для преобразования оптического сигнала в электрический и осциллограф для регистрации сигнала.

В этом случае при воздействии импульса возбуждения регистрируется свечение образца в определенной точке спектра, а регистрация полного спектра осуществляется путем сканирования длины волны монохроматора при многократном облучении.

Основное требование в этих экспериментах – отсутствие деградации физико-химических свойств образца, которые могут привести к трансформации измеренных спектров люминесценции.

В связи с этим во всех экспериментах необходима проверка спектров свечения на воспроизводимость при многократном возбуждении.

Функциональная схема установки представлена на рис. 1.

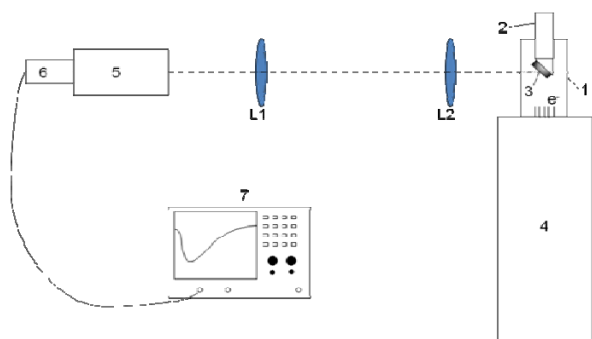


Рис. 1. Функциональная схема установки.

1 – вакуумная камера; 2 – кристаллодержатель (криостат); 3 – образец; 4 – источник возбуждения: ускоритель электронов ГИН; 5 – монохроматор ДМР-4; 6 – фотоумножитель 18 ЭЛУ-ФМ; 7 – осциллограф ЛесгоуWJ332; L1 и L2 – линзы

В качестве источника возбуждения использовался ускоритель электронов ГИН (4) с эффективной энергией электронов 0,25 МэВ, длительностью импульса $3 \div 20$ нс и плотностью энергии до 40 Дж/см². Исследуемый образец (3) устанавливался на кристаллодержателе (2) в вакуумированной экспериментальной камере (1).

Свечение образца (3), возникающее в результате воздействия пучка электронов (e⁻), с помощью линз (L2 и L1) собирается на входную щель монохроматора ДМР-4 (5). Далее свет выделенной длины волны преобразуется фотоумножителем 18 ЭЛУ-ФМ (6) и

регистрируется запоминающим осциллографом ЛесгоуWJ 332 (7). Запуск развертки осциллографа (7) осуществляется от емкостного делителя генератора импульсного напряжения ускорителя электронов (4).

Спектры люминесценции регистрировались в спектральном интервале 1,9 – 3,6 эВ. Спектральное разрешение определяется настройками и характеристиками монохроматора ДМР-4 и составляет 5 нм.

Временное разрешение измерительного тракта определяется импульсными характеристиками применяемого осциллографа и фотоумножителя и составляет 2,5 нс.

Лазерное иницирование

Для подготовки образцов использовался синтезированный нами порошок тэна с размером зерен в максимуме распределения 1 – 2 мкм. Держателем образца являлась медная пластина толщиной 1 мм, в центре которой имелось отверстие диаметром 3 мм. Образцы прессовали с помощью гидравлического пресса и специальной пресс-формы в центре медной пластины. При прессовании давление поднималось в течение 30 минут до 1,8 ГПа. В результате получали образец диаметром 3 мм и толщиной 1 мм с плотностью, близкой к плотности монокристалла ($1,73 \pm 0,03$ г/см³). Контроль плотности осуществлялся следующим образом. Проводилось измерение геометрических размеров образца с помощью оптического микроскопа и микрометра и измерение массы образца на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Далее вычислялась плотность образца. Образцы, не удовлетворявшие требованиям необходимой плотности, исключались из эксперимента.

Для исследования иницирование взрыва тэна при воздействии импульсом второй гармоники неодимового лазера применялся YAG: Nd³⁺ – лазер, работающий в режиме модуляции добротности на основной частоте ($\lambda = 1064$ нм) и второй гармонике ($\lambda = 532$ нм) с длительностью импульса на полувысоте 12 нс, максимальной энергией импульса на основной частоте 1,5 Дж и распределением интенсивности по сечению пучка, близким к прямоугольному.

В экспериментах исследовалась зависимость вероятности взрыва p от плотности энергии импульса лазера H . Схема эксперимента представлена на рис. 2. Излучение фокусировалось на образец, запрессованный в медную пластину (4), с помощью двухлинзового телескопа в виде пятна диаметром 2,5 мм. Для контроля энергии лазера использовался калориметр ИМО – 2Н. Изменение энергии импульсов варьировали с помощью набора нейтральных светофильтров.

Образцы прижимали к алюминиевой подложке (2), которая являлась пластиной-свидетелем. Облучаемая поверхность была экранирована оптическим стеклом толщиной 1 мм (3), затрудняющим газодинамическую разгрузку зоны повышенного давления. За факт взрыва образца принимали громкий звуковой сигнал и наличие на пластине-свидетеле следа диаметром, равным диаметру образца.

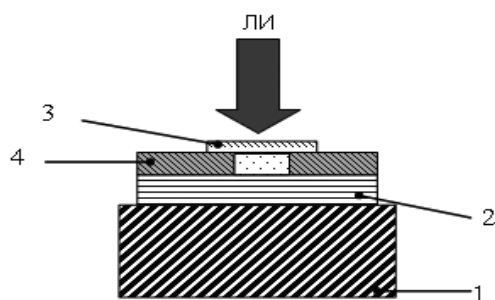


Рис. 2. Экспериментальная ячейка А. 1 – массивная стальная подложка, 2 – дюралевая пластина-свидетель, 3 – стеклянная пластина толщиной 1 мм, 4 – медная пластина с образцом

Результаты

Измерение спектров свечения монокристаллов гексогена в дозрывном режиме при облучении электронным пучком (рис. 3) показало наличие весьма узкой полосы свечения вблизи края собственного поглощения (длина волны $\lambda = 380$ нм), которая, по-видимому, связана с аннигиляционным свечением свободного экситона. Также была обнаружена относительно широкая полоса свечения, положение которой близко к положению полосы свечения локализованного синглетного экситона, ранее наблюдавшиеся, согласно литературным данным, в экспериментах по фотовозбуждению. Длительность импульсов свечения по всему спектру не превышает временного разрешения аппаратуры $\tau = 3$ нс.

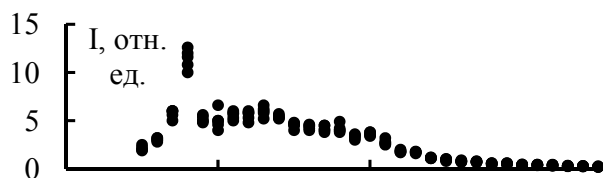


Рис. 3. Спектр свечения монокристалла гексогена в дозрывном режиме при облучении электронным пучком при температуре 300 К

На низких температурах обнаружено смещение максимума (рис. 4) с 380 нм при 300 К на 370 нм при температуре 80 К, что может быть связано с температурной зависимостью положения края фундаментального поглощения в гексогене.

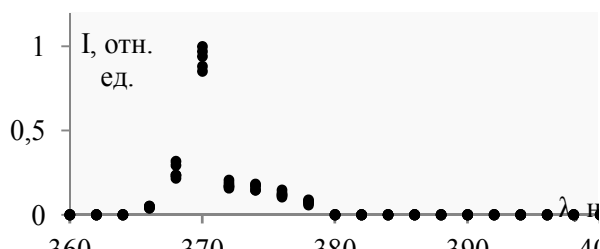


Рис. 4. Спектр свечения монокристалла гексогена в дозрывном режиме при облучении электронным пучком при температуре 80 К

Измерены температурные зависимости экситонных полос свечения гексогена в дозрывном режиме при облучении пучком электронов (рис. 5, 6). С по-

нижением температуры образцов на длине волны 370 нм выявлен рост интенсивности свечения. На длине волны 460 нм температурная зависимость интенсивности свечения не обнаружена. На основании этих данных можно сделать предположение, что свободный экситон не превращается в синглетный.

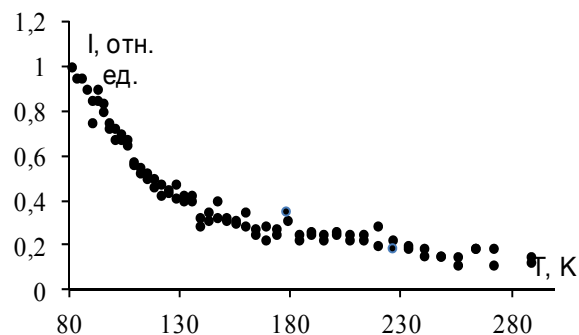


Рис. 5. Температурная зависимость свечения гексогена в дозрывном режиме $\lambda = 370$ нм

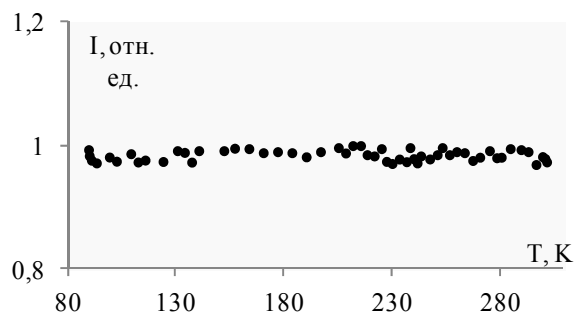


Рис. 6. Температурная зависимость свечения гексогена в дозрывном режиме $\lambda = 460$ нм

Для 370 нм температурную зависимость представили в арениусовских координатах (рис. 7). По наклону прямой получаем энергию активации температурного тушения порядка 0,018 эВ, что сопоставимо с энергией оптического фонона.

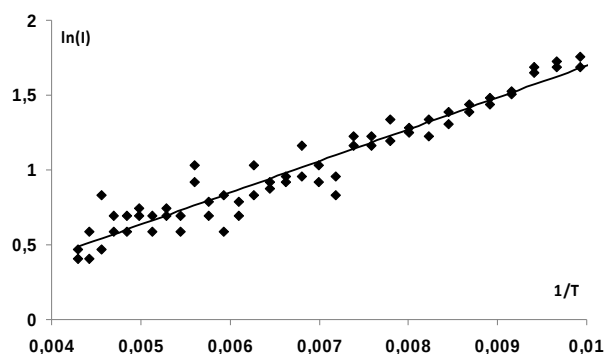


Рис. 7. Температурная зависимость свечения гексогена в дозрывном режиме $\lambda = 370$ нм в арениусовских координатах

Опыты, проведенные с использованием основной частоты лазера, показали, что в условиях эксперимента с максимально возможной плотностью энергии $H = 30$ Дж/см² инициирование взрыва не происходит. Более того, при уменьшении диаметра зоны облучения в два раза ($d \approx 1,25$ мм) достигалась плотность

энергии 120 Дж/см², и получен аналогичный результат. Таким образом, в условиях эксперимента критическая плотность энергии, соответствующая 50 % вероятности взрыва, $H_{cr} > 120$ Дж/см². При дальнейшем уменьшении диаметра зоны облучения $d < 1$ мм H_{cr} возрастает из-за размерного эффекта [1], поэтому измерения при меньших диаметрах светового луча не проводились.

При использовании второй гармоники лазера выявлена возможность инициирования взрыва. Была измерена зависимость вероятности взрыва образцов от плотности энергии инициирующего импульса. При фиксированной плотности энергии последовательно облучали единичным импульсом 10 образцов и определяли вероятность взрыва. Результаты представлены на рис. 8. Критическая плотность энергии, соответствующая 50 % вероятности взрыва, определенная по экспериментальным данным рис. 8, составляет величину $H_{cr} = 12,3$ Дж/см². Таким образом, порог инициирования тэна с плотностью $\rho \approx 1,73$ г/см³ с помощью второй гармоники лазера, по крайней мере, более чем на порядок ниже, чем при использовании первой гармоники. Этот результат позволяет выразить сомнение в том, что при использовании второй гармоники лазера начальная стадия инициирования взрыва происходит в результате ионизации дефектных мест образца, разогрева свободных носителей заряда, лавинной ионизации и оптического пробоя, как это предполагается в [1; 2] при использовании первой гармоники лазера.

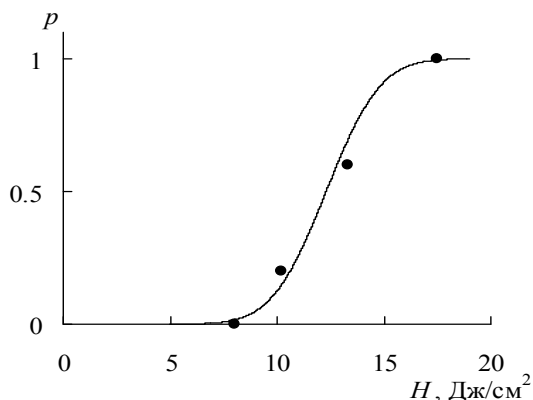


Рис. 8. Зависимость вероятности взрыва тэна от плотности энергии лазерного излучения при инициировании второй гармоникой

Действительно, критическая напряженность электрического поля пробоя диэлектрических кристаллов при использовании электромагнитного излучения в рамках теории лавинной ионизации можно описать выражением [7]:

$$E_{cr}(\omega) = E(0)\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1)$$

где $E(0)$ – статическое электрическое поле пробоя, ω – частота излучения лазера, τ – время релаксации импульса свободных носителей заряда. Из этого выражения следует, что увеличение ω должно приводить к увеличению $E_{cr}(\omega)$. В диэлектрических кристаллах величина $\tau \geq 10^{-15}$ с, поэтому может быть ситуация, ко-

гда $\omega^2 \tau^2 \ll 1$. В этом случае $E_{cr}(\omega) = E(0)$. Если $\omega^2 \tau^2 \geq 1$, то $E_{cr}(\omega) > E(0)$. Поскольку $H_{cr} \sim E_{cr}^2$, то в случае справедливости механизма лавинной ионизации и оптического пробоя $H_{cr}(\omega_2) \geq H(\omega_1)$. В эксперименте наблюдается обратная ситуация. Мы предположили, что при инициировании образцов второй гармоникой лазера ионизация молекул тэна может происходить по механизму двухфотонного поглощения. Действительно, из измерений спектров поглощения край фундаментального поглощения в кристаллах тэна находится при энергиях фотонов $E_f \geq 3,5$ эВ. Если вероятность двухфотонного поглощения высока, то энергии $2E(\omega_2) = 4,66$ эВ вполне достаточно для ионизации.

В общем случае при наличии линейного и двухфотонного поглощения для коэффициента поглощения можно записать выражение:

$$\kappa = \chi + \beta I, \quad (2)$$

где χ – линейный коэффициент экстинкции, β – коэффициент двухфотонного поглощения, I – интенсивность излучения (Вт/см²).

Тогда убыль интенсивности dI в слое образца dx :

$$dI = -(\chi + \beta I)I dx. \quad (3)$$

Интегрируем (3) по толщине образца d :

$$\int_{I(0)}^{I_p} \frac{dI}{I(\chi + \beta I)} = - \int_0^d dx, \quad (4)$$

где $I(0) = I_0(1-R)$, I_0 – интенсивность падающего на образец излучения.

В результате интегрирования (4) и дополнительного преобразования полученного решения можно получить выражение:

$$\frac{I_0}{I_p} = \frac{e^{\chi d}}{1-R} + \frac{\beta(1 - e^{-\chi d})}{\chi} I_0. \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что левая часть уравнения линейно зависит от I_0 .

На рис. 9 представлена линейная аппроксимация экспериментальных результатов, по измерению коэффициентов пропускания образцов в зависимости от плотности энергии импульсов лазера с учетом коэффициента корреляции $R_{ст} = 0,98$ подтверждающая правильность модели двухфотонного поглощения.

Измерение коэффициента отражения образца с помощью приставки диффузного отражения к спектрофотометру Shimadzu UV-2450 дало величину $R = 53$ %. С учетом значения величины $e^{\chi d}/(1-R) = 2,14$, отсекаемой на оси ординат прямой рис. 9, следует, что линейный коэффициент экстинкции в погрешности наших измерений рассчитать не представляется возможным, поскольку он имеет малую величину, то есть $\chi d \ll 1$.

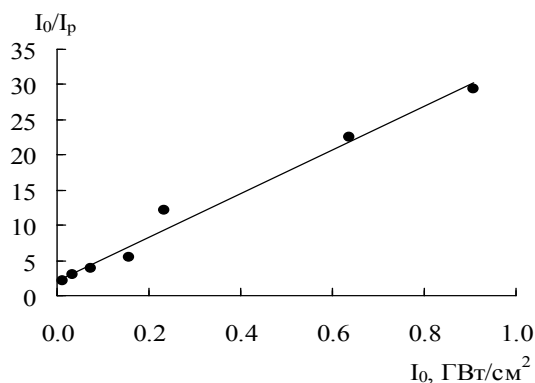


Рис. 9. Аппроксимация экспериментальных данных

В этом случае выражение (5) можно упростить:

$$\frac{I_0}{I_p} = \frac{1}{1-R} + \beta d I_0. \quad (6)$$

Из наклона прямой следует $\beta d = 30 \text{ см}^2/\text{ГВт}$, а коэффициент двухфотонного поглощения $\beta = 300 \text{ см}^2/\text{ГВт}$ при толщине образца $d = 1 \text{ мм}$.

В рамках модели двухфотонного поглощения первичная поглощенная энергия полностью расходу-

ется на ионизацию среды, т. е. ситуация аналогична электронно-пучковому инициированию, которое изучалось в работах [9–12]. В этих работах показано, что во время ионизирующего импульса при относительно небольших плотностях энергии создаются NO_2 -радикалы, а при плотностях, превышающих пороговую; – NO_2 и NO_3 – радикалы, и инициируется химическая реакция, которая дает дополнительное энерговыделение в облученном слое, приводящее к дополнительному адиабатическому повышению температуры по сравнению с вышеприведенными оценками.

Таким образом, можно предположить, что инициирование тэна второй гармоникой лазера аналогично электронно-пучковому проходит следующие этапы: ионизация среды, термализация и рекомбинация электронных возбуждений, экзотермический распад ионизированных молекул тэна, скорее всего в окрестностях структурных дефектов. В результате в поверхностном слое формируется и распространяется по кристаллу ударная волна, в конечном итоге приводящая к взрыву образца по ударно-волновому механизму, как при электронно-пучковом воздействии [12].

Литература

1. Таржанов, В. И. Лазерное инициирование тэна / В. И. Таржанов, А. Д. Зинченко, В. И. Сдобнови [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32. – № 4. – С. 113–119.
2. Зинченко, А. Д. Лазерное воздействие на пористое ВВ без его инициирования / А. Д. Зинченко, В. И. Таржанов, В. И. Сдобнов [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1991. – Т. 27. – № 2. – С. 97–101.
3. Калмыков, А. А. Поверхностные явления при действии лазера на прозрачные диэлектрики / А. А. Калмыков, П. И. Розенталь, В. А. Рыбаков // Прикладная механика и техническая физика. – 1971. – Т. 9. – № 2. – С. 295–304.
4. Данилейко, Ю. К. Роль поглощающих включений в механизме разрушения прозрачных диэлектриков лазерным излучением / Ю. К. Данилейко, А. А. Маменков [и др.] // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1973. – Т. 63. – № 3. – С. 1030–1036.
5. Ng, W. L. Thermal, fracture, and laser-induced decomposition of pentaerythritoltetranitrate / W. L. Ng, J. E. Field, H. M. Hauser // J. Appl. Phys. – 1986. – V. 12. – P. 3945.
6. Алукер, Э. Д. Лазерное инициирование ТЭНа в режиме резонансного фотоиницирования / Э. Д. Алукер, Н. Л. Алукер, А. Г. Кречетов [и др.] // Химическая физика. – 2011. – Т. 30. – № 1. – С. 48–55.
7. Сверхкороткие световые импульсы / под ред. С. Шапиро. – М.: Мир, 1981.
8. Bowden, F. P. Fast reaction in solid / F. P. Bowden, A. D. Yoffe. – London.: Butterworths Scientific Publications, 1958.
9. Адуев, Б. П. Спектры нестационарного оптического поглощения кристаллов тетранитропентаэритрита при облучении импульсным пучком электронов / Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, С. С. Гречин [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – Вып. 11/2. – С. 104–106.
10. Адуев, Б. П. Иницирование взрывного разложения кристаллов тетранитропентаэритрита электронным пучком / Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, С. С. Гречин // Известия вузов. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 8/2. – С. 249–252.
11. Адуев, Б. П. Детонация монокристаллов тэна, инициируемая электронным пучком / Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, С. С. Гречин [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46. – № 6. – С. 111–118.
12. Адуев, Б. П. Роль ударных волн при инициировании взрыва тетранитропентаэритрита импульсным пучком электронов / Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, С. С. Гречин [и др.] // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. – № 6. – С. 54–57.

Информация об авторах:

Адуев Борис Петрович – доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Boris P. Aduev – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Deputy Director for Science at the Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Гречин Сергей Сергеевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории энергетических соединений и нанокompозитов Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Sergey S. Grechin – Candidate of Physics and Mathematics, Researcher at the Laboratory of Energy Compounds and Nanocomposites, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Лисков Игорь Юрьевич – аспирант, инженер лаборатории энергетических соединений и нанокompозитов Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Igor Yu. Liskov – post-graduate student, Engineer at the Laboratory of Energy Compounds and Nanocomposites, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

УДК 541.126.011

ЛАЗЕРНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ТЭНА: РЕЖИМ РЕЗОНАНСНОГО ФОТОИНИЦИИРОВАНИЯ

Э. Д. Алукер, А. Г. Кречетов, А. Ю. Митрофанов

LASER INITIATION OF PETN: SELECTIVE PHOTOINITIATION REGIME

E. D. Aluker, A. G. Krechetov, A. Yu. Mitrofanov

Проведено исследование селективного (резонансного) поглощения при лазерном иницировании ТЭНа и предложен возможный механизм этого явления. На основании наших экспериментов фотоиницирование ТЭНа представляет собой двухстадийный процесс, который состоит из фотовозбуждения молекулы неодимовым лазером (1060 нм) с последующим термическим разложением. Мы также показали, что малая эффективность оптического поглощения ТЭНа при этой длине волны может быть повышена за счет рассеяния света добавкой MgO, которая значительно увеличивает поглощение из-за многократного рассеяния. Обнаруженное резонансное фотоиницирование демонстрирует возможность управления чувствительностью энергетических материалов.

We describe and analyze the selective (resonance) laser-induced initiation of chemical decomposition reactions in PETN and propose a potential mechanism of the phenomenon. Based on our experiments, the photoinitiation of PETN is a two-stage process that is comprised of a laser-induced optical excitation of the molecule with the activation energy of 1.17 eV (1060 nm) by neodymium phosphate glass laser followed by the thermal decomposition of the excited state with the energy barrier of 0.4 eV. We also illustrate that the small efficiency of the optical absorption of PETN at this wave length can be enhanced by the MgO light scattering additives, which significantly increase the absorption due to multiple scattering incidents in PETN. The discovered resonance photoinitiation clearly demonstrates a strategy for designing tunable explosive material systems and identifies ways to control sensitivity of the materials to rapid decomposition.

Ключевые слова: фотоиницирование, возбужденное состояние, химическое разложение, активационный барьер, энергия реакции, лазерное иницирование.

Keywords: photoinitiation, excited state, chemical decomposition, activation barrier, reaction energy, laser initiation.

1. Введение

Лазерное иницирование открывает весьма интересные возможности в различных областях практического применения энергетических материалов, в частности, в решении проблем повышения надежности и безопасности их использования [1]. Это обстоятельство обуславливает неослабевающий интерес к исследованию данного явления [1; 2; 3]. Однако, как правило, подавляющее большинство авторов акцентирует внимание только на одном свойстве лазерного излучения: возможности концентрации на образце (мишене) больших плотностей энергии иницирующего импульса. Именно с этим свойством лазерного излучения связаны и наиболее широко обсуждаемые модели лазерного иницирования: нагрев непрозрачных включений (горячие точки), электрический пробой полем световой волны и т. д. [1; 2].

При таком подходе длина волны используемого лазерного излучения оказывается не слишком существенной.

Нам представляется, что поиск эффектов, свидетельствующих о возможности реализации режима резонансного фотоиницирования, заслуживает самого серьезного внимания. В пользу этого можно привести два соображения.

1. При резонансном фотоиницировании поглощенная энергия иницирующего импульса затрачивается непосредственно на создание актуальных частиц. Это выгодно отличает резонансное фотоиницирование от других способов иницирования, при которых энергия передается кристаллической решетке в целом, и только часть ее удается использовать для генерации нужных частиц. В связи с этим создаются предпосылки для понижения (довольно значительного) необходимых энергий иницирующего импульса и, что еще более интересно, для селективности фотоинициро-

вания (только фотовозбуждение в области соответствующей полосы оптического поглощения энергетического материала). Прикладные перспективы реализации этой возможности трудно переоценить [1].

2. Для управления резонансным фотоиницированием может быть использован весь огромный опыт и арсенал методов оптики твердого тела, что, по крайней мере, интересно.

Однако, экспериментальное наблюдение резонансного фотоиницирования представляет собой достаточно сложную задачу: необходимо обеспечить «попадание» длины волны инициирующего лазерного излучения в актуальную полосу поглощения энергетического материала. При ограниченной номенклатуре достаточно мощных импульсных лазеров, пригодных для инициирования, выполнение этого условия, помимо всего прочего, требует и определенного «везения».

Возможно, в связи с этим первые эксперименты по идентификации эффектов, свидетельствующих о возможности реализации режима резонансного фотоиницирования, удалось выполнить только в последнее время [5 – 8]. Предлагаемая работа является продолжением и развитием этих исследований.

2. Объекты и методика

Стандартная методика экспериментов по лазерному инициированию заключается в следующем: пресованная таблетка энергетического материала помещается в замкнутую (поддерживающую) оболочку, сквозь которую и осуществляется инициирование (без «поддерживающей» оболочки образец обычно взорвать не удастся, по-видимому, из-за «досрочного» разлета материала из зоны реакции [1; 2]).

При такой постановке эксперимента наблюдается достаточно сильная зависимость результатов от дисперсности исходного порошка, используемого для прессования таблетки, условий прессования, свойств «поддерживающей» оболочки, размеров освещаемой области и т. д. [1].

Для минимизации влияния всех этих факторов, мы использовали следующие условия подготовки и инициирования образцов.

1. Термообработка образцов проводилась непосредственно в измерительной ячейке (рис. 1). Исходным материалом для приготовления образцов служил порошкообразный тетранитрат пентаэритрита (ТЭН) с размером зерна ~ 10 мкм. Навеска порошка (20 мг) помещалась в лунку медного нагревателя измерительной ячейки и нагревалась до температуры 450 К.

Иницирование проводилось после охлаждения до заданной температуры (расплав при температурах выше температуры плавления ($T = 414$ К) и затвердевшая масса при более низких температурах). Такая процедура обеспечивала возможность инициирования взрыва «открытого» образца при $T > 350$ К, т. е. позволила отказаться от «поддерживающей» оболочки, исключить неопределенности, связанные с условиями прессования таблетки и стандартизовать содержание продуктов термического разложения, возникающих при термообработке. При более низких температурах энергии имеющегося в нашем распоряжении лазера оказалось недостаточно для инициирования взрыва. В связи с этим в некоторых случаях для понижения не-

обходимых энергий инициирования нам пришлось усложнить условия эксперимента – закрывать поверхность образца кварцевой пластинкой, т. е. фактически использовать «поддерживающую» оболочку или добавлять в шихту 0,1 – 1 вес. % порошка MgO (размером зерна ~ 10 мкм). При этом за счет многократного рассеяния траектория фотона в образце удлиннялась, что увеличивало вероятность поглощения и в связи с этим также позволяло понизить необходимую энергию инициирования.

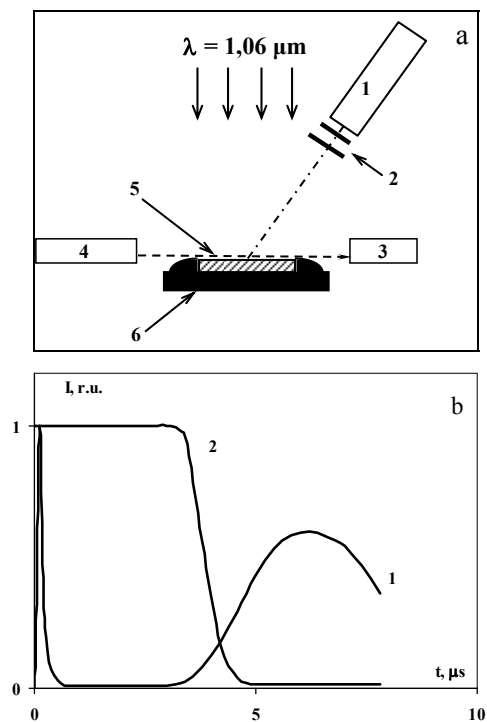


Рис. 1. Измерение длительности предвзрывной стадии: а – схема измерений: 1 – ФЭУ, 2 – светофильтры, 3 – фотодиод, 4 – зондирующий лазер, 5 – образец, 6 – медный нагреватель; б – осциллограммы токовых импульсов: 1 – ФЭУ, регистрирующего взрывное свечение; 2 – фотодиода, регистрирующего интенсивность зондирующего лазерного луча

2. Для инициирования использовались первая (1060 нм) и вторая (530 нм) гармоники импульсного (10 нс) неодимового лазера на фосфатном стекле. Лазерный пучок фокусировался на образец, причем диаметр пятна (4 – 8 мм) превышал диаметр образца (2 мм). Так как и первая и вторая гармоники попадают в область прозрачности ТЭНа [6], то при используемых толщинах образца (~ 2 мм) обеспечивалась однородность инициирования, т. е. однородное распределение поглощенной энергии в образце. В этом случае отпадала необходимость в распространении зоны реакции взрывного разложения по образцу (в частности, в возникновении детонационной волны) и можно было исследовать реакцию «в чистом виде», без осложнений, вносимых процессами её распространения [3].

В связи со стохастическим характером процесса инициирования в качестве основной энергетической характеристики при лазерном инициировании энерге-

тических материалов обычно используется порог инициирования – значение экспозиции, т. е. отношения энергии, падающей на поверхность образца, к площади этой поверхности, обеспечивающее 50 % – вероятность взрыва – $H_{0,5}$ [1]. Для определения этой величины исследовалась зависимость частоты (вероятности) взрывов – p (число взорвавшихся образцов из 10 инициируемых) от экспозиции инициирования при различных исходных температурах образца. Измерялась также длительность индукционного периода при различных температурах инициирования. За длительность индукционного периода (предвзрывной стадии) принимался промежуток времени между инициирующим импульсом и появлением вспышки свечения образца, или перекрыванием луча зондирующего He-Ne лазера, проходящего непосредственно над поверхностью образца, разлетающимися продуктами взрыва. Оба метода давали близкие результаты (рис. 1).

В дополнительных сериях экспериментов проводилось зондирование расплава ТЭНа первой и второй гармониками (1064 нм и 532 нм) импульсного YAG – Nd лазера (~ 30 пс) и измерение спектров экстинкции монокристаллов ТЭНа на спектрофотометре Shimadzu UV-3600, в измерительную камеру которого была вмонтирована вакуумная кювета со встроенной термоэлектрической батареей, позволяющей менять температуру образца в диапазоне 210 – 370 К.

3. Результаты

Влияние температуры на порог инициирования и длительность индукционного периода

При инициировании первой гармоникой (1060 нм) в достаточно широком интервале температур (350 К – 450 К) (выше и ниже температуры плавления) наблюдался взрыв образцов с открытой поверхностью. Примеры зависимостей частоты взрыва от экспозиции инициирования представлены на рис. 2а.

По зависимостям типа представленных на рис. 2а определялись пороговые характеристики инициирования: порог инициирования – $H_{0,5}$, т. е. экспозиция инициирования, соответствующая 50 % – вероятности взрыва, и экстраполированный порог – H_{min} , значение которого определялось экстраполяцией прямолинейного участка зависимостей P от H (рис. 2а) до пересечения с осью абсцисс.

Обе эти величины падают с повышением температуры (рис. 2в), причём в исследованном интервале температур это падение для обеих величин хорошо описывается термоактивационной зависимостью (рис. 2с) с совпадающим в пределах погрешности эксперимента значением энергии активации $E = 0,4 \pm 0,05$ эВ.

Необходимо отметить, что такая температурная зависимость характерна именно для лазерного инициирования. В контрольных опытах с ударным инициированием температурной зависимости порога инициирования не наблюдалось.

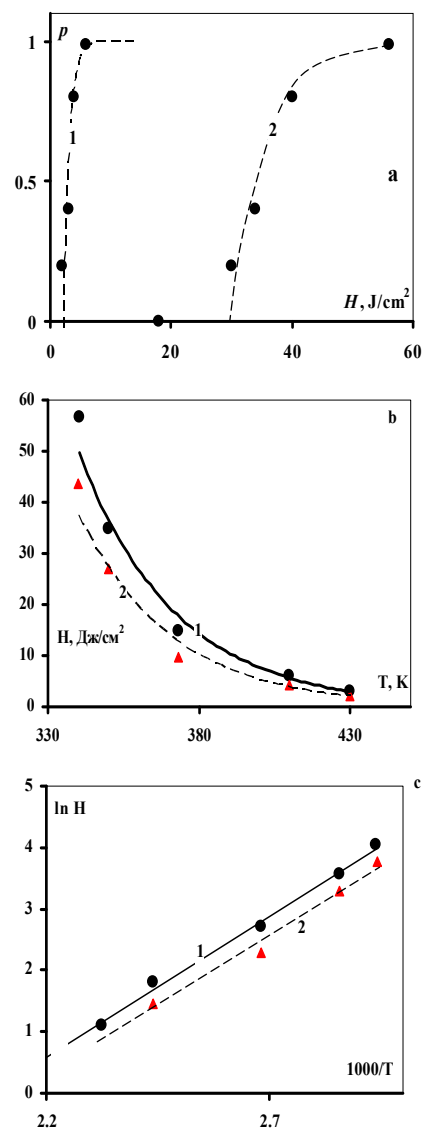


Рис. 2. Влияние температуры на эффективность лазерного инициирования ТЭНа (1060 нм, 20 нс, образец с открытой поверхностью): а – примеры зависимостей вероятности взрыва – p от экспозиции инициирования – H при различных температурах: 1 – 425 К, 2 – 350 К. ● – экспериментальные точки; – аппроксимация зависимостей p от H

выражением (9): $p = 1 - e^{-A(H-H_{min})e^{-E/kT}}$ при $E = 0,4$ эВ; H_{min} – значения H , получаемое экстраполяцией прямолинейного участка зависимости p от H к $p = 0$ (экстраполированный порог); б – зависимость порога инициирования $H_{0,5}$ (кривая 1) и экстраполированного порога H_{min} (кривая 2) от температуры; с – то же в координатах $\ln H$ от $1000/T$

Увеличение плотности энергии инициирования и температуры образца приводят также к сокращению длительности индукционного периода – t_i (рис. 3). Обращает на себя внимание, однако, что зависимость t_i от температуры оказывается значительно более слабой, чем температурная зависимость порога инициирования (рис. 2, 3).

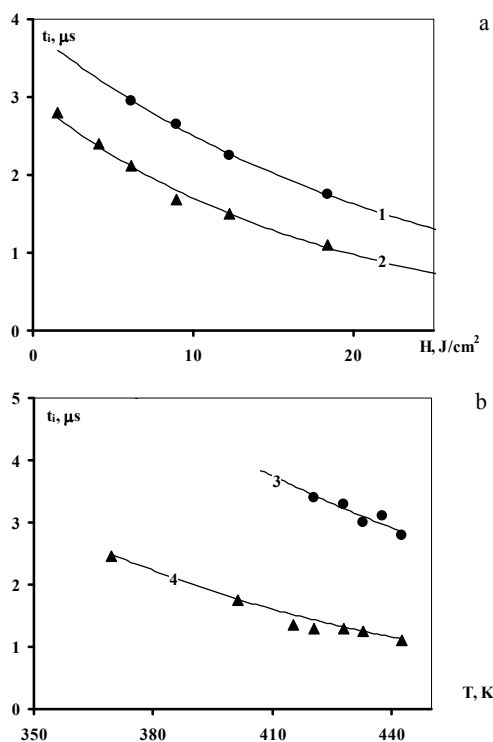


Рис. 3. Влияние температуры – T и экспозиции иницирования – H на длительность индукционного периода – t_i : а – примеры зависимостей длительности индукционного периода – t_i от экспозиции иницирования H при различных температурах: 1 – 400 К, 2 – 440 К; б – примеры зависимостей длительности индукционного периода – t_i от температуры при различных экспозициях иницирования: 3 – 1,5 Дж/см², 4 – 18 Дж/см²; •, ▲ – экспериментальные точки; — – аппроксимация выражением:

$$t_i = \tau \left(\ln \frac{N_{\max}}{\alpha_0 H} + \frac{E}{kT} \right),$$

при $\tau = 0.7$ мкс, $E = 0,4$ эВ

Для расширения температурного диапазона исследований мы, как уже отмечалось, вынуждены были усложнить условия эксперимента.

Использовалось два способа, позволяющих понизить порог иницирования.

1. Хорошо известный способ – закрывание поверхности образца кварцевой пластинкой, т. е. создание «поддерживающей оболочки» [1; 2], позволившее понизить низкотемпературную границу исследований до 300 К.

2. Предложенный нами способ – введение в образец светорассеивающих добавок, удлиняющих траекторию фотона в образце и увеличивающих за счёт этого долю поглощённой в нём энергии иницирующего света. Этот способ оказался достаточно эффективным (рис. 4) и также позволил снизить нижнюю границу исследуемого температурного интервала до 300 К, но уже при иницировании образцов с открытой поверхностью.

Подчеркнём, что существенное изменение порога иницирования при введении светорассеивающих центров (рис. 4) относится только к лазерному иницированию. В контрольных опытах с ударным иницированием заметного влияния добавки порошка MgO на порог иницирования наблюдать не удалось.

цированием заметного влияния добавки порошка MgO на порог иницирования наблюдать не удалось.

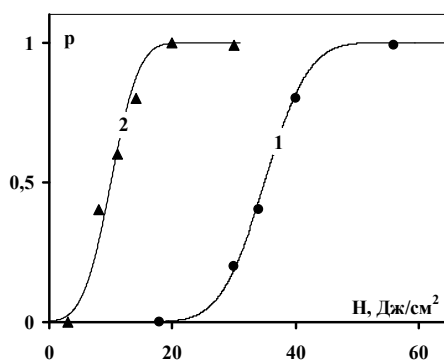


Рис. 4. Влияние светорассеивающих добавок на эффективность лазерного (1060 нм, 20 нс) иницирования тэна с открытой поверхностью при 350 К: 1 – ТЭН без добавок, 2 – ТЭН+0,5% MgO; p – вероятность иницирования; H – экспозиция иницирования

Значения порогов иницирования – $H_{0,5}$, получаемые при различных условиях эксперимента (открытая или закрытая поверхность, наличие или отсутствие светорассеивающих добавок), сильно различаются. Поэтому для сопоставления температурных зависимостей $H_{0,5}$, получаемых в этих экспериментах, удобным оказалось ввести величину нормированного порога:

$$H_n = \frac{H_{0,5}(T)}{H_{0,5}(T_0)},$$

где $H_{0,5}(T)$ и $H_{0,5}(T_0)$ – значения $H_{0,5}$ при

текущей – T и фиксированной – T_0 температурах соответственно (рис. 5).

Как видно из этого рисунка, при усложнении условий иницирования (закрытая поверхность, светорассеивающие добавки) термоактивационная зависимость сохраняется только при достаточно высоких температурах. Понижение же температуры приводит к существенному изменению характера зависимости.

Селективность иницирования и спектры поглощения

Неожиданным с точки зрения «энергетического» подхода к проблеме лазерного иницирования оказался отрицательный результат попыток иницирования взрыва второй гармоникой.

При иницировании второй гармоникой нам не удалось взорвать образец даже при плотностях иницирования ~ 10 Дж/см² и температурах ~ 450 К. Напомним, что при 450 К порог иницирования первой гармоникой не превышает 0,5 Дж/см². (рис. 2в). Таким образом, наблюдается явное различие эффективности иницирования при длинах волн 1060 и 530 нм, что свидетельствует о селективности процесса иницирования.

В связи с этим возникает вопрос о доле энергии иницирующего импульса, поглощаемой в образце при иницировании различными гармониками.

Для грубой оценки доли энергии иницирующего импульса, поглощаемой в образце, было проведено

зондирование расплава первой и второй гармониками (1064 нм, 30 пс, 30 мДж/см² и 532 нм, 30 пс, 0,3 мДж/см²) YAG:Nd³⁺ лазера, при котором измерялась энергия падающего и прошедшего сквозь образец излучения. При таком пикосекундном зондировании мощность зондирующих импульсов превышала мощность иницирующих наносекундных импульсов (это могло бы оказаться весьма существенным в случае наличия нелинейных эффектов в поглощении). Однако из-за малой длительности импульсов экспозиция при таком зондировании была ниже пороговой. Поэтому при зондировании образец не взрывался, что значительно упрощало проведение экспериментов.

Оказалось, что ослабление зондирующего пучка при 1064 нм и при 532 нм практически совпадало и не превышало ~10 %, причем эта величина определялась, в основном, рассеянием света в образце. Таким образом, в попытках по зондированию различия в поглощении излучения первой и второй гармоник обнаружить не удалось. Отрицательный результат этих достаточно грубых опытов побудил нас приступить к прецизи-

онному исследованию спектров поглощения специально отобранных по оптическим характеристикам монокристаллов ТЭНа с целью поиска в них особенностей, которые можно было бы связать с обнаруженным различием в эффективности иницирования первой и второй гармониками. Измерения проводились на спектрофотометре Shimadzu UV-3600.

Эти исследования позволили обнаружить в спектрах поглощения ТЭНа слабую полосу с максимумом в районе ~1020 нм и коэффициентом экстинкции $\alpha \leq 0,1 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5).

Контрольные опыты показали, что при изменении температуры образца в интервале 210 – 370 К эта полоса, практически, не изменялась.

Подчеркнем, что первая гармоника попадает в область обнаруженной полосы, что дает основание полагать, что различие эффективностей иницирования первой и второй гармониками связано с селективным поглощением именно в этой полосе.

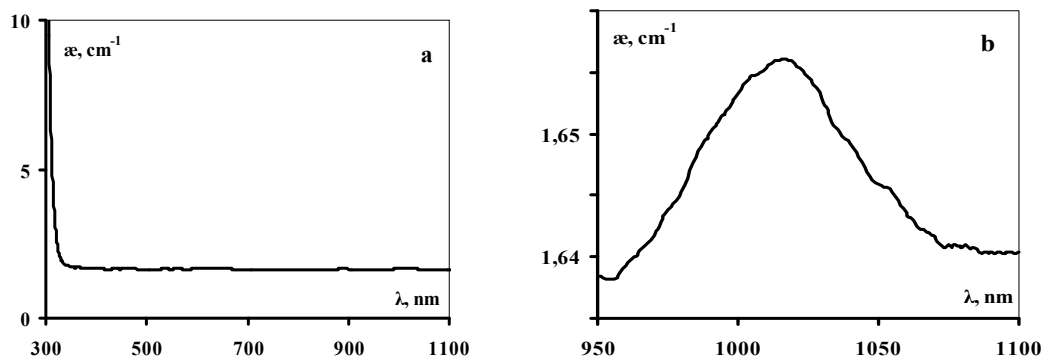


Рис. 5. Спектры экстинкции монокристалла тэна при 300 К: а – обзорный спектр, б – участок спектра, измеренный при максимальной чувствительности

4. Обсуждение

Влияние светорассеивающих добавок открывает весьма интересные возможности практического использования режима резонансного фотоиницирования. Действительно, при этом появляется возможность резкого понижения необходимых энергий лазерного иницирования, не изменяя при этом чувствительности ВВ к «паразитным» воздействиям (удар и т. д.), приводящим к несанкционированным взрывам.

Фотостимулированная фрагментация молекул ТЭНа

Сформулируем основные положения, которые можно положить в основу обсуждения механизма фотостимулированной фрагментации.

1. При $T \geq 350 \text{ К}$ процесс фотостимулированной фрагментации включает в себя термоактивированную стадию с энергией активации 0,4 эВ (рис. 2с). Следовательно, этот процесс является двухстадийным и включает в себя фото- и термостимулированные стадии. Возможны, в принципе, два варианта, отличающиеся последовательностью событий. Фототермический процесс, т. е. фотостимулированный ($h\nu = 1,17 \text{ эВ}$) переход из основного в возбужденное

состояние и последующая термостимулированная (0,4 эВ) фрагментация возбужденного состояния, и термооптический процесс, т. е. термостимулированное (0,4 эВ) заселение стартового состояния и последующая фотостимулированная фрагментация этого состояния.

2. Процесс фотоиницирования связан, по-видимому, с поглощением в полосе 1020 нм (рис. 6). Независимость этой полосы от температуры свидетельствует в пользу того, что соответствующий переход происходит из основного состояния, заселенность которого не зависит от T , т. е. фрагментация определяется фототермическим процессом.

3. Температурные зависимости порога иницирования и длительности индукционного периода не меняют своего характера при плавлении образца, т. е. не наблюдается каких либо особенностей этих зависимостей в районе температуры плавления (рис. 2, 3), что свидетельствует в пользу того, что актуальные процессы происходят на молекулярном уровне.

4. Задача иницирующего импульса (на молекулярном уровне) – разрыв связи в молекуле ТЭНа, приводящий к отщеплению активного радикала (обращает на себя внимание аналогия, по нашему мнению достаточно глубокая, между этим процессом и

хорошо известным в радиационной физике твердого тела распадом экситона на френкелевскую пару дефектов [9]), обеспечивающего дальнейшее развитие реакции взрывного разложения, по-видимому, по цепному механизму [6]. Наиболее вероятным представляется разрыв связи O-N с образованием радикала NO_2 [6]. Для определенности мы будем говорить именно об этом варианте, хотя на данном этапе исследований, строго говоря, природу образующегося радикала можно и не уточнять, т. к. важен только сам факт его образования (это же относится и к предыдущим разделам обсуждения).

Наиболее простым и логичным механизмом фотоиницирования, согласующимся с пп. 1 – 4, является фототермическая фрагментация молекулы: фотостимулированный ($\lambda = 1060$ нм) переход в возбужденное состояние (к сожалению, в связи с тем, что спектры поглощения ТЭНа в ближней инфракрасной области, практически, не исследованы (ни экспериментально, ни теоретически), в настоящее время не представляется возможным высказать сколько-нибудь обоснованное суждение о природе этого состояния) и термостимулированная диссоциация этого состояния (по-видимому, отщепление радикала NO_2 [6]) с энергией активации 0,4 эВ.

Этот процесс является доминирующим при наиболее чистых условиях эксперимента: инициирование чистого ТЭН, а с открытой поверхностью (рис. 2).

При усложнении же условий инициирования (закрывание поверхности, введение добавок) фототермический процесс доминирует только при достаточно высоких температурах, о чём свидетельствует изменение характера температурной зависимости порога инициирования при понижении температуры (рис. 6). Наиболее вероятной, на наш взгляд, причиной этого изменения является наличие ещё одного, пока не установленного механизма инициирования, который начинает играть заметную роль только при «замораживании» фототермического механизма, т. е. при достаточно низких температурах.

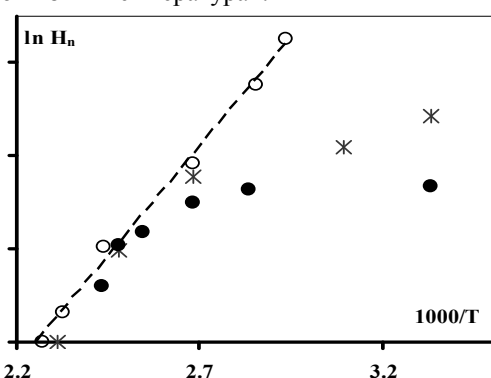


Рис. 6. Температурная зависимость нормированного порога инициирования H_n от температуры в координатах $\ln H_n$ от $1000/T$ (нормировка по значению $H_{0,5}$ при 440 К): $\circ$ — чистый тэн с открытой поверхностью; $\bullet$ — чистый тэн, закрытый кварцевой пластиной; $*$ — тэн с добавкой MgO (0,5%) с открытой поверхностью; — — — — аппроксимация выражением (14): $H_n = D e^{E/kT}$, при $E = 0,4$ эВ

Выводы

1. При инициировании ТЭНа первой гармоникой неодимового лазера (1060 нм) может быть реализован режим резонансного фотоиницирования, т. е. фотовозбуждение молекул ТЭНа, приводящее к созданию активных частиц (радикалов), обеспечивающих развитие реакции взрывного разложения.

2. Резонансное фотоиницирование ТЭНа при $\lambda = 1060$ нм носит двухстадийный характер: фотовозбуждение молекулы ТЭНа и последующая термостимулированная (0,4 эВ) фрагментация фотовозбужденной молекулы с образованием активной частицы (по-видимому, радикала NO_2), обеспечивающей развитие цепной реакции взрывного разложения.

3. Эффективность режима резонансного фотоиницирования значительно выше, чем эффективность режимов неселективного инициирования (например, электронным пучком). Это связано с тем, что при резонансном фотоиницировании практически вся поглощенная энергия расходуется на создание актуальных возбужденных состояний молекул. При неселективных же режимах инициирования энергия передается кристаллической решетке в целом и только часть ее (небольшая!) расходуется на создание актуальных возбужденных состояний молекул.

4. Практическое использование резонансного фотоиницирования ТЭНа ограничено малой величиной коэффициента поглощения при $\lambda = 1060$ нм. Это приводит к тому, что подавляющая часть инициирующего излучения проходит сквозь образец без взаимодействия. Поэтому удобным методом повышения эффективности использования энергии инициирующего излучения является введение в образец светорассеивающих добавок. Возникающее при этом многократное рассеяние фотонов инициирующего излучения приводит к удлинению их траектории в образце и соответственно увеличению вероятности поглощения.

5. Существенное понижение порога лазерного инициирования при введении светорассеивающих добавок не сказывается на величине порога при ударном инициировании, что открывает заманчивые перспективы практического использования резонансного фотоиницирования.

В заключение считаем необходимым сделать следующее, как нам представляется, достаточно существенное замечание. Рассмотренный в работе механизм резонансного фотоиницирования ни в коем случае не «закрывает» широко обсуждаемые неселективные механизмы (горячие точки, световой пробой, и т. д. [1; 2]). В зависимости от условий (режима фотоиницирования) в реальном эксперименте преобладающую роль может играть тот или иной механизм. Именно этот смысл мы и вкладываем в словосочетание «режим инициирования», используемое в статье. Достоинство же, а скорее всего и уникальность режима резонансного фотоиницирования заключается в возможности (во всяком случае, принципиальной) реализации минимальных порогов инициирования.

Крайне важно при этом, что такая минимизация порогов может относиться только к резонансному фотоиницированию, не затрагивая порогов неселективных способов инициирования (удар и т.д.), играющих

в ряде случаев роль мешающих внешних воздействий. Это обстоятельство может иметь принципиальное значение при решении проблемы повышения безопасности ВВ.

Подчеркнем также, что предложенный метод повышения эффективности резонансного фотоинициирования введением светорассеивающих добавок является частным случаем метода сенсibiliзирующих добавок, широко используемого в исследованиях люминофоров и фотоматериалов [10]. Поэтому огромный опыт, накопленный в этой области, может быть использован в работах по резонансному фотоинициированию.

В данной статье приведены результаты последних лет, полученные при выполнении исследований в научной школе КемГУ «Быстропротекающие процессы в энергетических и люминесцирующих материалах».

Работа выполнена в рамках НИР по заданию Министерства образования и науки РФ при поддержке грантов в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы по темам: «Лазерное инициирование энергетических материалов: режим резонансного фотоинициирования» и «Исследование резонансного фотоинициирования ТЭНа с целью создания взрывчатых составов лазерных детонаторов для горновзрывных работ» (2010 – 2012 гг.); а также гранта РФФИ в интересах Росатома «Исследование механизмов фотосоздания электронных возбуждений и кинетики их безизлучательного распада в конденсированных энергетических материалах с целью разработки физико-химических основ методов управления эффективностью лазерного инициирования взрыва этих материалов» (2012 г.).

Литература

1. Быстрое инициирование ВВ. Особые режимы детонации // Сб. научн. статей под ред. В. И. Таржанова. – Снежинск.: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 1998. – 168 с.
2. Bourne, N. K. On the last ignition and initiation of explosives / N. K. Bourne // R. Soc. Lond. A(2001). 457. – P. 1401 – 1426.
3. Aluker, Ed. D. Early Stages of Explosive Decomposition of Energetic Materials / Ed. Aluker, B. P. Aduiev, Yu. A. Zakharov [et al.] // Focus on Combustion Research. – 2006. – P. 55 – 88.
4. Kuklja, M. M. The Role of Electronic Excitations in Explosive Decomposition of Solids / M. M. Kuklja, B. P. Aduiev, E. D. Aluker [et al.] // Journal Of Applied Physics Volume 89, Number 7. – 2001. – P. 4156 – 4166.
5. Алукер, Э. Д. Влияние температуры на лазерное инициирование тетранитрата пентаэритрита / Э. Д. Алукер, А. Г. Кречетов, Б. Г. Лобойко [и др.] // Химическая физика. – 2008. – Т. 27. – № 5. – С. 67 – 70.
6. Алукер, Э. Д. Эффективность лазерного инициирования и спектры поглощения тэна / Э. Д. Алукер, Н. Л. Алукер, Г. М. Белокуров [и др.] // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. – № 1. – С. 49 – 52.
7. Алукер, Э. Д. Длительность предвзрывной стадии при лазерном инициировании тетранитрата пентаэритрита / Э. Д. Алукер, А. Г. Кречетов, Д. Р. Нурмухаметов [и др.] // Письма ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – Вып. 22. – С. 55 – 61.
8. Алукер Э. Д. Лазерное инициирование тетранитрата пентаэритрита со светорассеивающими добавками / Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, А. Г. Кречетов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36. – Вып. 6. – С. 80 – 85.
9. Алукер Э. Д. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галогидных кристаллах / Э. Д. Алукер, В. В. Гаврилов, Р. Дейч [и др.]. – Рига: Зинатне, 1987. – С. 183.
10. Гурвич, А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / А. М. Гурвич. – М. Высшая школа, 1982. – С. 375.

Информация об авторах:

Алукер Эдуард Давыдович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физикохимии энергетических и люминесцирующих материалов кафедры физической химии КемГУ, (3842)588117, 89236159401, lira@kemsu.ru.

Eduard D. Aluker – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head of the Laboratory of Physical Chemistry of Energetic and Luminiscent Materials at the Department of Physical Chemistry, Kemerovo State University.

Кречетов Александр Георгиевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии КемГУ, 8(3842)588117, 8(3842)358923, lira@kemsu.ru.

Alexander G. Krechetov – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Kemerovo State University.

Митрофанов Анатолий Юрьевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической химии КемГУ, (3842)588117, (3842)730871, lira@kemsu.ru.

Anatoliy Yu. Mitrofanov – Candidate of Physics and Mathematics, Assistant Professor at the Department of Physical Chemistry, Kemerovo State University.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Н. Ю. Вертелецкая, Л. М. Левченко, Б. М. Шавинский

PHYSICO-CHEMICAL RESEARCH OF COALS

N. Yu. Verteletskaya, L. M. Levchenko, B. M. Shavinsky

Комплексом физических методов были определены параметры пористой структуры каменных углей: морфология и размер частиц, химический и примесный состав, пикнометрическая плотность, зольность и удельная поверхность. На основании термоаналитических результатов установлена термическая устойчивость образцов каменных углей, спектроскопически идентифицированы кислородсодержащие группы на поверхности образцов. Установлено, что средний размер частиц углей составляет около 5 – 10 мкм. Выбранные угли относятся к малозольным, содержание золы варьируется в интервале от 2,4 до 12 масс %. Отмечается корреляционная связь между зольностью угля и термической устойчивостью.

With a range of physical methods, the parameters of the porous structure of coals: morphology and particle size, chemical and impurity composition, bottle density, ash level and specific surface area have been defined. Based on the thermoanalytical data results, thermal stability of coal samples has been determined. Oxygen-containing groups have been identified by spectroscopic method. The Average particle size of coal is about 5 – 10 microns. Our samples are low-ash coal, their ash level varies in the range from 2.4 to 12 mass percent. The correlation between the ash level of coal and thermal stability is marked.

Ключевые слова: каменный уголь, активированный уголь, микроскопические исследования, морфология.

Keywords: coal, activated carbon, microscopic examination, morphology.

Введение

Хорошо известно, что углеродные материалы широко используются в областях химической промышленности в качестве адсорбентов, области применения их – это разделение и очистка газов, адсорбция из растворов (в пищевой и химической промышленности, очистка сточных вод, технологических растворов, масел, топлив и т. д.), применение в медицине, вакуумной технике, хроматографии, катализе [1 – 8].

Особенности структуры углеродных материалов (пористая структура и химическое состояние поверхности), высокая механическая прочность, химическая, термическая и радиационная устойчивость являются несомненными преимуществами при решении важных технологических задач [9 – 14].

Одним из способов создания пористой структуры является увеличение поверхности угля. Это достигается как путем создания новых пор, так и путем освобождения имеющихся от содержащихся в них смолистых веществ [8].

Наиболее качественные адсорбенты получают из таких видов сырья, как кокосовая и миндальная скорлупа, отходы кофейного и хлопкового производства и другого растительного сырья. В России наиболее доступным сырьем для разработки эффективных адсорбентов являются месторождения каменных углей [1].

Целью настоящей работы на первом этапе было проведено физико-химическое изучение каменных углей следующих технологических марок: Д (длинно-пламенный), Г (газовый), К (кокосовый), ОС (отощенный, спекающийся), СС (слабоспекающийся).

Экспериментальная часть

Исходные образцы выбранных углей подвергали измельчению на лабораторном планетарно-фрикционном активаторе АГО-2С. Величина загрузки угля составляла 20 г, общая масса мелющих шаров была равна 300 г, количество мелющих шаров – 400 штук при

ускорении до 100 g. Время измельчения составляло 20 минут.

Морфология и размер частиц определяли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA. Химический анализ проводили на CHN анализаторе EuroEAA3000. Содержание микропримесей образцов каменных углей определяли методом атомноэмиссионного спектрального анализа с применением двухструйного плазмотрона. Пикнометрическую плотность определяли по толуолу [15], зольность термическим нагревом до 850°C в течение 3-х часов на воздухе, удельную поверхность – на анализаторе Сорбтометр М по методу БЭТ. Термогравиметрические эксперименты проб проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH в смеси аргона и кислорода. ИК спектры записывали на Фурье ИК спектрометре SCIMITAR FTS 2000 в диапазоне 400 – 4000 см⁻¹. Образцы для ИК исследований таблетировали (навески 0,4–2,0 мг) с KBr в соответствии с соотношениями масс (г) образец: матрица = (1–1,5) : 150. Для отнесения сложных сигналов в ИК спектрах была использована компьютерная обработка спектров – максимальная растяжка слабых сигналов.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены электронные микрофотографии образцов каменных углей, из которых видны отдельные агломераты неправильной формы, имеющие размер от 3 до 40 мкм. Для углей Д и Г агломераты могут достигать до 40 мкм, однако средний размер частиц составляет около 5 – 10 мкм. Видно, что крупные агломераты имеют сложную структуру и являются совокупностью большого числа малых частиц. Можно сказать, что в порошках большие агломераты механически непрочны и легко распадаются на частицы меньшего размера. Интересно, что для коксового угля (рис. 1б) характерны частицы размером меньше 10 мкм, которые имеют более скругленную, приближенную к сферической форму.

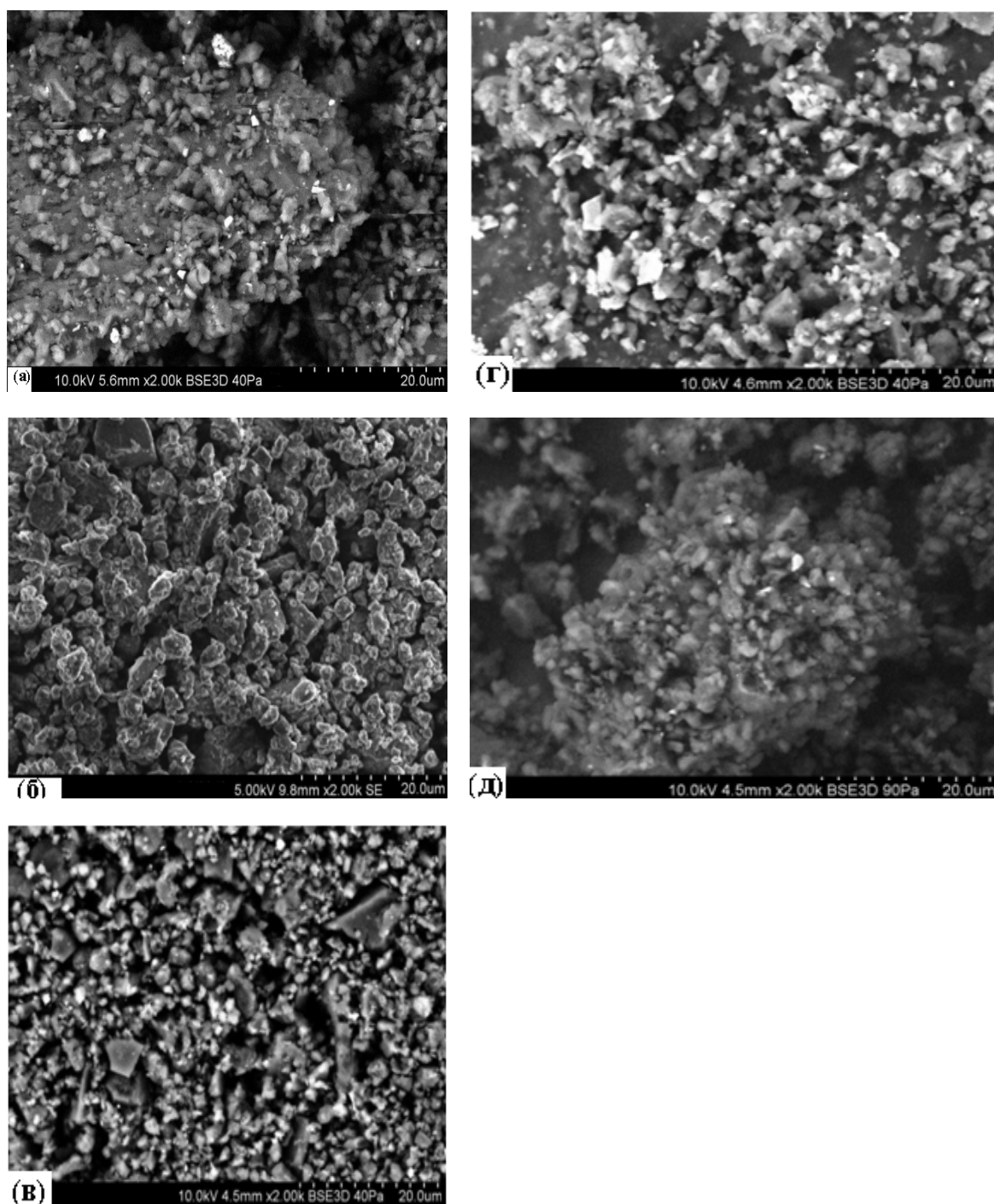


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии каменных углей: (а) длиннопламенный уголь, (б) коксовый уголь, (в) слабо-спекающийся уголь, (г) отощенноспекающийся уголь (д) газовый уголь

Образцы длиннопламенного, газового, коксового, отощенноспекающегося и слабоспекающегося каменных углей были охарактеризованы по величинам насыпной и пикнометрической плотности, зольности и удельной поверхности и составу. Результаты физико-химических характеристик образцов углей приведены в таблице 1. Из данных таблицы 1 следует, что характерно последовательное увеличение содержания углерода, сопровождающееся параллельным снижением содержания водорода и азота от длиннопламенного до слабоспекающегося угля. Выбранные угли относятся

к малозольным, содержание золы варьируется в интервале от 2,4 до 12 масс %. Отмечается корреляционная связь между зольностью угля и термической устойчивостью. Величины зольности для образцов углей хорошо согласуются с результатами примесного состава образцов, в пересчете на оксиды. В таблице 2 приведены данные по элементному примесному составу исследованных образцов.

Физико-химические характеристики каменных углей

ШИФР	$S_{уд}, м^2/г$	Пикнометрическая плотность, $г/см^3$	Насыпная плотность, $г/см^3$	Зольность, масс %	N, масс %	C, масс %	H, масс %	O, масс %	$T^{\circ}C$
Д	6,7±0,6	1,22±0,13	0,62±0,06	3,5±0,3	2,6	72,0	6,4	19,0	260
Г	5,7±0,3	1,23±0,14	0,52±0,04	2,4±0,2	2,8	73,85	6,3	17,5	290
К	6,9±0,3	1,27±0,14	0,66±0,06	12,1±0,9	2,3	81,0	5,1	11,6	340
ОС	5,4±0,2	1,28±0,14	0,59±0,05	8,0±0,7	2,0	81,4	5,2	11,4	320
СС	6,1±0,3	1,29±0,14	0,58±0,05	11,6±0,8	1,9	81,9	4,6	11,6	330

Таблица 2

Элементный примесный состав каменных углей

Элемент	Содержание, масс % (Д)	Содержание, масс % (К)	Содержание, масс % (СС)	Содержание, масс % (ОС)	Содержание, масс % (Г)
Al	0,45	0,7	0,7	0,2	0,25
Ca	0,3	0,04	0,05	0,15	0,4
Fe	0,15	0,35	0,3	0,2	0,1
Mg	0,065	0,025	0,02	0,025	0,15
Mn	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Si	0,5	1,6	1,5	2	0,2
Ti	0,015	0,01	0,04	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Ag, Be	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$
Bi, Cu	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$
Pb, Sn, Tl	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$
Co, Cr, Zn	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$
Ni	$<5 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-3}$
Au, B	$<0,01$	$<0,01$	$<0,01$	$<0,01$	$<0,01$
As, Ta, W	$<0,1$	$<0,1$	$<0,1$	$<0,1$	$<0,1$
$\Sigma_{прим.}$	1,48	2,83	2,61	2,58	1,1

Из данных элементного анализа содержание кислорода рассчитывали по разнице, при этом наибольшее значение характерно для образца длиннопламенного угля.

Методом ИК-спектроскопии была проведена идентификация кислородсодержащих групп на образцах каменного угля. На рисунке 2 представлены ИК-спектры углей. Основное внимание было уделено идентификации полос поглощения в области от 500 до 200 $см^{-1}$, где находятся колебания кислородсодержащих поверхностных групп (карбоксильных, гидро-

ксильных, лактонных). Наблюдали ряд полос поглощения, которые были отнесены к деформационным колебаниям (O-C=O, O-C-O) при 752-873 $см^{-1}$. Полоса поглощения при 1606,6 $см^{-1}$ является сложной и может включать в себя колебания как ароматической решетки, так и ионизированной карбоксильной группы. Полосы поглощения при 1444,9 $см^{-1}$ были отнесены к симметричным валентным колебаниям (COO⁻), а при 1377,2 $см^{-1}$ к валентным колебаниям (C-O в COOH).

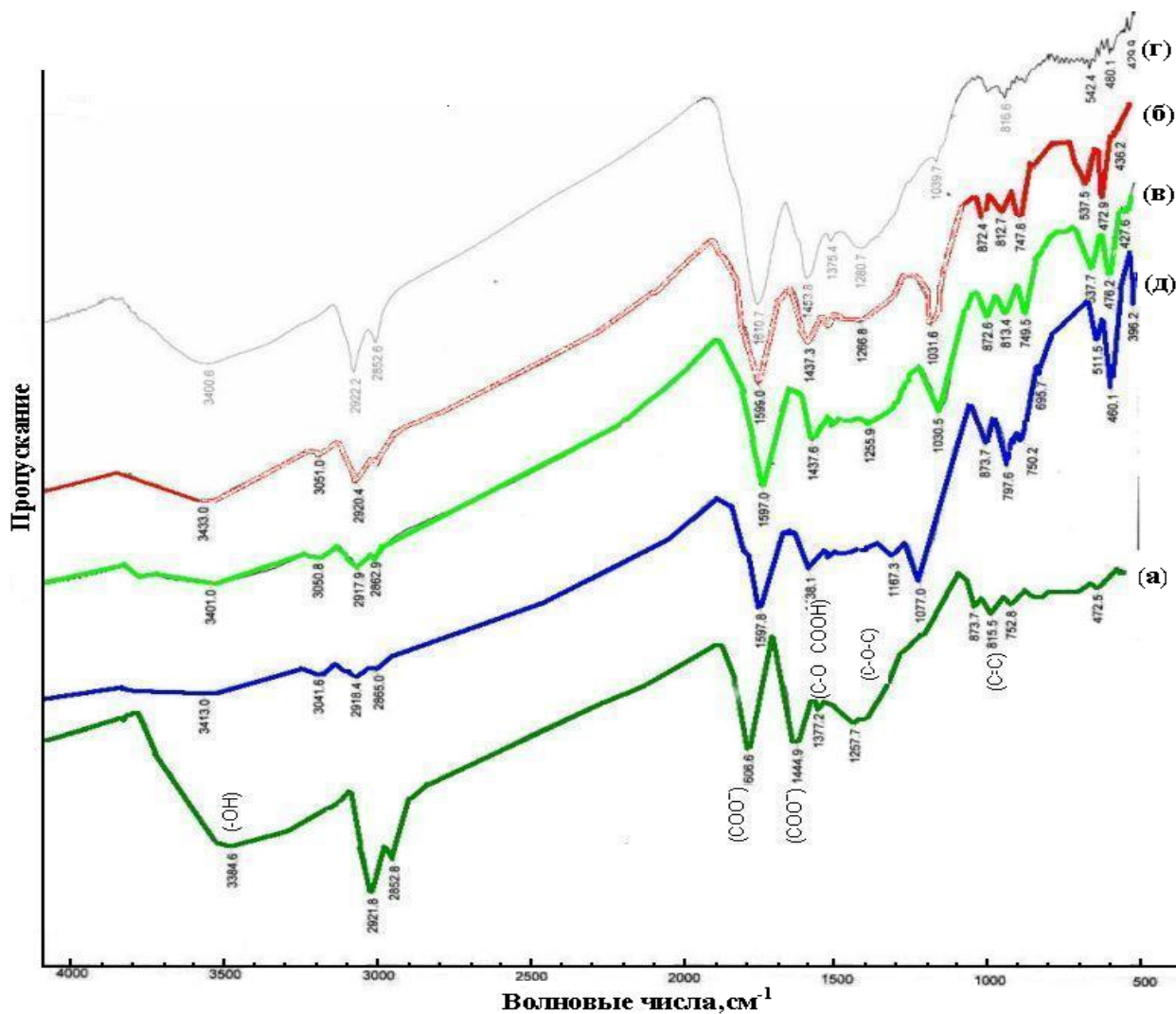


Рис. 2. ИК спектр образцов каменного угля: (а) длиннопламенный уголь, (б) коксовый уголь, (в) слабоспекающийся уголь, (г) отощенноспекающийся уголь, (д) газовый уголь

На основании данных рисунка 1 и 2 для определения величины удельной поверхности был выбран уголь марки длиннопламенный. Была измерена удельная поверхность формованных образцов длиннопламенного угля. Анализовали два образца угля данной марки, имеющие форму шара ($\phi = 5 \cdot 10^{-3}$ м) и параллелепипеда ($a = 17 \cdot 10^{-3}$ м; $b = 6 \cdot 10^{-3}$ м; $c = 6 \cdot 10^{-3}$ м) с массой 0,8985 г и 1,0486 г. соответственно. Образцы предварительно обрабатывали 9М HCl для перевода ряда неорганических примесей в хлориды, которые при последующей промывке водой удалялись. Тем самым уменьшалась зольность угля и освобождались поры. Для увеличения пористости образцы последовательно обрабатывались 9М KOH, затем горячей 9М HCl и толуолом с последующим 10-ти кратным промыванием водой и высушиванием до постоянного веса при температуре 100°C в сушильном шкафу. После кислотно-щелочной обработки проводили нагрев образцов в вакууме при 900°C.

Результаты по изменению площади удельной поверхности приведены в таблице 3.

Выводы

1. По результатам сканирующей электронной микроскопии показано, что средний размер частиц углей составляет около 5 – 10 мкм. Образованные

крупные агломераты являются совокупностью большого числа малых частиц и могут легко распадаться на частицы меньшего размера. Наиболее упорядоченную структуру имеет коксовый уголь.

2. На основании изучения состава и микротекстурных особенностей каменных углей было показано, что данные характеристики зависят от принадлежности углей к технологическим маркам. Исследование особенностей образцов каменных углей позволило выбрать длиннопламенный уголь для дальнейших исследований по процессам активации с целью увеличения поверхности углей.

3. Методом ИК-спектроскопии идентифицированы кислородсодержащие группы на образцах каменного угля.

4. Было показано, что уголь марки длиннопламенный обладает собственной небольшой пористостью, а кислотно-щелочная обработка и вакуумный прогрев позволяет увеличить площадь удельной поверхности.

5. Длиннопламенный уголь, имеющий наибольшее содержание кислорода 19 масс % и небольшую зольность 3,5 масс % может быть перспективным материалом для получения адсорбентов.

Изменение величины удельной поверхности формованных образцов угля

	<i>Шар</i>	<i>Параллелепипед</i>
Геометрическая площадь исходного образца, м ²	0,157·10 ⁻³	0,480·10 ⁻³
*S _{уд.} м ² /г исходного образца	0,140	0,140
S _{уд.} м ² /г образца после обработки КОН	0,529	0,032
S _{уд.} м ² /г, образца после обработки HCl,	1,142	0,559
S _{уд.} м ² /г образца после обработки толуолом,	1,409	0,529
S _{уд.} м ² /г после обжига в вакууме	-	0,675

Литература

1. Дубинин, М. М. Адсорбенты, их получение, свойства и применение / М. М. Дубинин, Т. Г. Плаченков. – Л.: Наука, 1971. – 280 с.
2. Мухин, В. М. Активные угли России / В. М. Мухин, А. В. Тарасов, В. Н. Клушин; под общ. ред. проф. д-ра тех. наук Тарасова А. В. – М.: Metallurgy, 2000. – 352 с.
3. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / отв. ред. Т. Г. Плаченков. – Ч. 2. – Пермь, 1969. – 149 с.
4. Коуль, А. Л. Очистка газа / А. Л. Коуль, Ф. С. Ризенфельд; пер. с англ., под ред. И. И. Абрамсона; изд. 2-е, испр. и доп. – М.: Недра, 1968. – 392 с.
5. Колышкин, Д. А. Активные угли. Справочник / Д. А. Колышкин, К. К. Михайлова; под ред. Т. Г. Плаченкова. – Л.: Химия, 1972. – 56 с.
6. Smisek, M., Cerny S. Aktivni uhli. Praha. – SNTL. – SVTL. – 1964. – 322 S., Active carbon. – Amsterdam; London; New York: Elsevier. – 1970. – XII. – 479 p.
7. Кржиль, Ф. Исследование и оценка технических адсорбционных веществ / Ф. Кржиль; пер. с нем., под ред. И. С. Телетова. – Харьков; Киев: Из-во Кокс і хемія. – 1933. – 370 с.
8. Дубинин, М. М. Физико-химические основы сорбционной техники / М. М. Дубинин. – М.; Л.: ОНТИ: Госхимтехиздат. – 1932. – 381 с.
9. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
10. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности // Научный совет Академии наук СССР по адсорбции. – М.: Наука. – 1983.
11. Балабеков, О. С. Очистка газов в химической промышленности / О. С. Балабеков, Л. Ш. Балтабаев. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
12. Серпионова, Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров / Е. Н. Серпионова. – М.: Высшая школа, 1969. – 416 с.
13. Фенелонов, В. Б. Пористый углерод / В. Б. Фенелонов. – Новосибирск, 1995. – 518 с.
14. Бутырин, Г. М. Высокопористые углеродные материалы / Г. М. Бутырин. – М.: Химия, 1976. – 190 с.
15. Митькин, В. Н. Углеродсодержащий сорбент и способ его получения / В. Н. Митькин, Л. М. Левченко, В. В. Мухин [и др.]. Патент РФ № 2141376. Россия. Приоритет от 24.09.1997. Оpubл. БИ № 1. 1999.
16. Ткачев, А. Г. Технологическое оборудование для переработки газообразных материалов: лабораторные работы / А. Г. Ткачев, З. А. Михалева, А. А. Баранов [и др.]. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2005. – С. 5 – 7.

Информация об авторах:

Вертелецкая Наталья Юрьевна – аспирант Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Nataverteleckaya@mail.ru.

Natalia Yu. Verteleckaya – post-graduate student at Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the RAS.

Левченко Людмила Михайловна – доктор химических наук, заведующая лабораторией химии углеродных материалов Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

Liudmila M. Levchenko – Doctor of Chemistry, Head of the Laboratory of Carbon Materials Chemistry, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the RAS.

Шавинский Борис Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

Boris M. Shavinsky – Candidate of Chemistry, Researcher at Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the RAS.

ПОЛУЧЕНИЕ Ni/C КОМПОЗИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ НА ПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ

А. Н. Воропай, Р. П. Колмыков, Т. С. Манина, Ч. Н. Барнаков, А. В. Иванов, А. В. Самаров

Ni/C COMPOSITE PREPARATION AND INVESTIGATION OF THE CHARACTERISTICS OF ITS FORMATION ON POROUS CARBON SUPPORT

A. N. Voropay, R. P. Kolmykov, T. S. Manina, Ch. N. Barnakov, A. V. Ivanov, A. V. Samarov

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» по государственному контракту № 14.513.11.0059 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» по государственному контракту № 14.B37.21.0081 с использованием оборудования КемЦКП КемНЦ СО РАН.

В работе рассмотрены вопросы получения наноструктурированных металл-углеродных композитов восстановлением наночастиц металла подгруппы железа (никеля) на мезопористом углеродном носителе, имеющем известное распределение пор по размерам. Показано, что формирование металла на углеродном носителе при восстановлении хлорида никеля гидразином в щелочной среде происходит через образование промежуточного продукта – гидроксида никеля. Разработана методика получения никель-углеродных композитов восстановлением металлических наночастиц на поверхности углеродного носителя.

The paper deals with the preparation of nanostructured metal-carbon composite metal nanoparticles by reduction of the iron subgroup (nickel), supported on a mesoporous carbon having a known pore size distribution. It is shown that the formation of metal on the carbon support in the reduction of nickel chloride with hydrazine in an alkaline environment is through the formation of intermediate - nickel hydroxide. A method of nickel-carbon composites preparation by reduction of metal nanoparticles on the surface of the carbon support was developed.

Ключевые слова: металл-углеродные композиты, нанотехнология, наночастицы никеля на углероде.

Keywords: metal-carbon composites, nanotechnologies, nanosize particles of nickel on carbon.

Получение и изучение наноструктурированных металл-углеродных композитов (НМУК) является весьма актуальной задачей современного химического материаловедения ввиду применения материалов на их основе в различных областях науки и техники: в качестве ионоселективных электродов и электрохимических катодов, электродов суперконденсаторов, магнитных сенсоров, устройств записи и хранения информации, гетерогенных катализаторов. В настоящее время существует достаточно много способов получения НМУК с характерными для каждого недостатками: образование карбидов и оксидов металлов при высоких температурах и использовании металло-органических соединений в пиролизических методах получения [1 – 15]; дорогое аппаратное оформление и невозможность получения изотропных систем в CVD-методе [16 – 20]; дорогие реагенты и расходные материалы в методах восстановления водородом с попутной карбонизацией [21; 22; 23].

Целью настоящей работы является исследование возможности получения НМУК пропиткой исходного пористого углеродного материала (ПУМ) раствором соли металла с последующим восстановлением щелочным раствором гидразингидрата и изучение некоторых свойств сформированных таким образом НМУК.

В качестве ПУМ использовали «Кемерит» [24] и «Карбонизат» [25], полученные в ИУХМ СО РАН. Основные характеристики используемых ПУМ приведены в таблице 1.

ПУМ пропитывали водным раствором хлорида никеля (II), затем удаляли избыток пропиточного раствора фильтрованием суспензии и помещали в щелочные растворы гидразингидрата на разные времена: 5 мин (образцы типа Ni/C-1), 10 мин (образцы типа Ni/C-2).

Таблица 1

Характеристики ПУМ

Образец	Общий объем пор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г
Кемерит	1,24	0,16	1,08
Карбонизат	0,83	0,72	0,11

Для проведения дальнейших исследований синтезировали образцы типа Ni/C-3. Поверхность ПУМ вначале пропитывали раствором хлорида никеля, затем обрабатывали гидроксидом натрия, в результате чего получали ПУМ, поверхность которого была по-

крыта гидроксидом никеля (II). Затем полученный порошок помещали в щелочной раствор гидразингидрата. Получение композитов данного типа проводили с использованием в качестве ПУМ «Карбонизат СС-2.0», который был выбран из-за высокого содержания

мезопор (80 % по объему) и их относительно узкого размерного распределения. Концентрация пропиточного раствора и время протекания синтеза были выбраны на основании результатов порометрического анализа ПУМ. Для данного способа получения НМУК характерны некоторые трудности, например, транспорт реагентов, который может затрудняться при образовании нерастворимых промежуточных продуктов синтеза.

Полученные порошки фильтровались под вакуумом, высушивались в вакуумном сушильном шкафу, затем подвергались физико-химическим исследованиям.

Рентгенографические исследования проводились с использованием дифрактометра «ДРОН-3» и малоуглового рентгеновского дифрактометра «КРМ-1». Микрофотографии исследуемых НМУК и их состав получены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6390 с приставкой Jed 2300 для рентгенофлуоресцентного анализа. Спектры электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) были получены на спектрометре Bruker EMX-6/1 micro.

На рис. 1 представлены результаты рентгенографических исследований образцов двух типов: Ni/C-1 и Ni/C-2. При анализе рентгенограмм образцов типа Ni/C-1 определяется преимущественно гидроксид никеля и незначительное количество металлического никеля. Видно, что за 5 мин нахождения пропитанного ПУМ при выбранных условиях на его развитой поверхности образуется преимущественно гидроксид никеля. При исследовании образцов данного типа методом растровой электронной микроскопии обнаружено наличие игольчатых пластин, покрывающих поверхность углеродного материала (рис. 2). Результаты рентгенофлуоресцентного анализа данных образований показывают атомное соотношение Ni/O, практически равное их стехиометрическому соотношению в гидроксиде никеля.

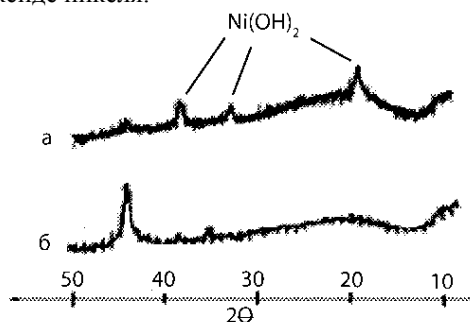


Рис. 1. Рентгенограммы: а) – Ni/C-1, б) – Ni/C-2



Рис. 2. Микрофотографии образца Ni/C-1

На рентгенограммах образцов типа Ni/C-2 (типичная рентгенограмма приведена на рис. 1б) рефлексы гидроксида никеля весьма слабы, а рефлексы дисперсного никеля выражены отчетливо. Сам же рефлекс металлического никеля имеет уширение в основании, что свидетельствует о наличии в образце Ni/C-2 двух фракций: крупнокристаллической и мелкокристаллической.

Таким образом, образование металлических наночастиц при восстановлении из растворов их солей гидразингидратом происходит через стадию образования их гидроксидов.

Исследование структурных характеристик внутрипоровых частиц проводили на образцах типа Ni/C-3, т. к. в силу особенностей получения они содержат незначительное количество крупнокристаллической фазы металлического никеля.

Рентгенографические исследования композитов типа Ni/C-3 показали наличие рефлексов дисперсного металлического никеля (типичная рентгенограмма приведена на рис. 3). Интенсивность линии металла в спектре невелика, что является следствием введения промывки образцов данного типа на стадии получения. Данная процедура привела к снижению концентрации металла во всем образце и как следствие – к уменьшению интенсивности соответствующего рефлекса. Ввиду этого возможность разделения рефлекса металла на крупно- и мелкокристаллическую фракции не представляется возможным.

Для подтверждения того, что композит содержит наночастицы металла, соизмеримые с размерами пор (а именно они предположительно составляют мелкокристаллическую фракцию металлического никеля), были получены ЭПР-спектры образцов типа Ni/C-3 (рис. 4). Ни одно возможное для данного синтеза соединение никеля (II) не является парамагнитным, поэтому наблюдаемый спектр ЭПР следует отнести к металлу. Первая производная сигнала ЭПР образца Ni/C-3 приведена на рис. 4а. На спектре ЭПР виден восстановленный в процессе синтеза металлический никель. ЭПР-спектр углеродной матрицы представлен на рис. 4б. Ширина линии сигнала ЭПР-спектра в образце типа Ni/C-3 и значение g-фактора близки к известным для наноразмерного никеля, находящегося в суперпарамагнитном состоянии (в табл. 2).

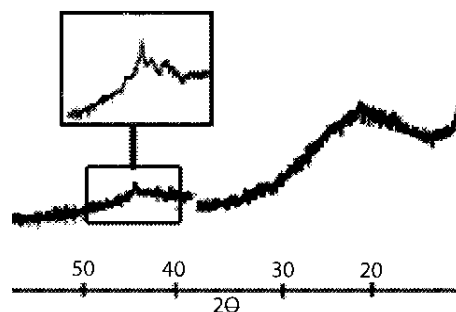


Рис. 3. Рентгенограмма образца Ni/C-3

Исследование образца методом МУРР показывает явное уменьшение интенсивности сигнала (рис. 5а) композита по сравнению с интенсивностью сигнала углеродной матрицы (рис. 5б) при сохранении структуры сигнала.

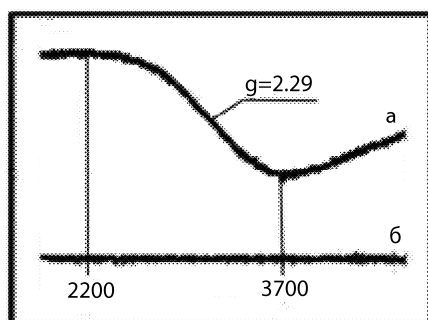


Рис. 4. ЭПР спектры: а – образец Ni/C-3, б – углеродная матрица

На массовой функции распределения неоднородностей по размерам (МФРНР) для композитов типа Ni/C-3 видно смещение минимума в сторону больших размеров по сравнению с минимумом на МФРНР для углеродной матрицы и сохранение положения первого максимума композита (область 2 – 3 нм) по сравнению с максимумом углеродной матрицы. Это позволяет предполагать, что в исследуемом композите содержатся наночастицы никеля размерами 2 – 5 нм, т. е. меньше размеров единичного магнитного домена, которые, ввиду размеров, должны находиться в суперпарамагнитном состоянии, что соответствует данным ЭПР-спектров.

Таблица 2

Данные ЭПР спектроскопии для образца Ni/C-3

Образцы серии	ΔH , Э	g-фактор
Ni/C-3	1500 ± 126	2,29

Литература

1. Dzidziguri, E. L. Formation of Bimetal Nanoparticles in the Structure of C-Cu-Zn Metal-Carbon Nanocomposite / E. L. Dzidziguri, D. G. Muratova, L. M. Zemtov // Nanotechnologies in Russia. – 2012. – V. 7. – P. 62 – 66.
2. Dzidziguri, E. L. Formation of Co Nanoparticles in Metal-Carbon Composites / E. L. Dzidziguri, E. N. Sidorova, K. A. Bagdasarova // Crystallography Reports. – 2008. – V. 53. – P. 316 – 319.
3. Zhanga, X. X. Magnetic properties of Fe nanoparticles trapped at the tips of the aligned carbon nanotubes / X. X. Zhanga, G. H. Wena // Shaoming Huang. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2001. – V. 231. – P. 9 – 12.
4. Gudoshnikova, S. Magnetic properties of Fe-based nanoparticle assembly / S. Gudoshnikova, B. Liubimova, L. Matveets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – V. 258 – 259. – P. 54 – 56.
5. Suwen, Liu. Preparation and characterization of iron-encapsulating carbon nanotubes and nanoparticles / Liu Suwen, Tang Xianghai, Yizhak Mastai. J. Mater. Chem. – 2000. – V. 10. – P. 2502 – 2506.
6. Suwen, Liu. A novel hybrid of carbon nanotubes/iron nanoparticles: iron-filled nodule-containing carbon nanotubes / Liu Suwen, J. Rudolf // Wehmschulte Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 1550 – 1555.
7. Yi, Lu. Carbon-encapsulated Fe nanoparticles from detonation-induced pyrolysis of ferrocene / Yi Lu, Zhenping Zhu, Zhenyu Liu. – Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 369 – 374.
8. Yi, Lu. Formation of bamboo-shape carbon nanotubes by controlled rapid decomposition of picric acid / Yi Lu, Zhenping Zhu, Dangsheng Su. Carbon. – 2004. – V. 42. – P. 3199 – 3207.
9. Dzidziguri, E. L. Preparation and Structure of Metal-Carbon Nanocomposites Cu-C / E. L. Dzidziguri, L. M. Zemtov, G. P. Karpacheva // Nanotechnologies in Russia. – 2010. – V. 5. – P. 665 – 668.
10. Jacques van Wonerghem. Preparation of Ultrafine Amorphous $Fe_{1-x}C_x$ Alloy Particles on a Carbon Support / Jacques van Wonerghem, Steen Marup. J. Phys. Chem. – 1988. – V. 92. – P. 1013 – 1016.
11. Tongjie, Yao. Preparation of acid-resistant core/shell Fe_3O_4/C materials and their use as catalyst supports / Tongjie Yao, Tieyu Cui, Jie Wu. Carbon. – 2012. – V. 50. – P. 2287 – 2295.
12. Weize, Wu. Preparation of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles by an explosion method / Weize Wu, Zhenping Zhu, Zhenyu Liu. Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 317 – 321.
13. Noriaki, Sano. Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen / Noriaki Sano, Hiroshi Akazawa, Takeyuki Kikuchi. Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 2159 – 2179.
14. Sajitha, E. P. Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon / E. P. Sajitha, V. Prasad, S. V. Subramanyam. Carbon. – 2004. – V. 42. – P. 2815 – 2820.

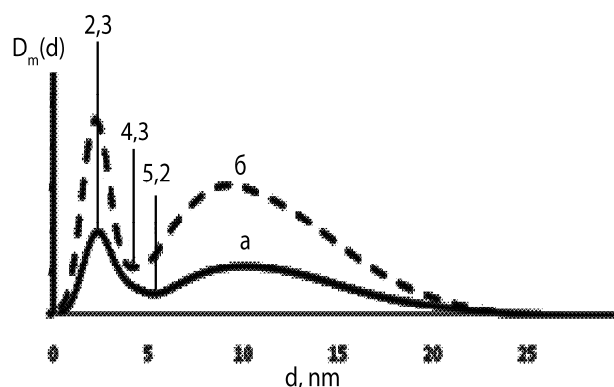


Рис. 5. Массовые функции распределения неоднородностей по размерам, построенные по методу МУРР: а) – образец типа Ni/C-3; б) – ПУМ «карбонизат СС-2.0»

Таким образом, разработана методика получения наноструктурированных никель-углеродных композитов с размерами наночастиц никеля, сформированных на поверхности углеродного материала, 2 – 5 нм. В ходе выполнения исследований было определено, что формирование наночастиц никеля на поверхности углеродной матрицы в используемой методике синтеза происходит через образование в качестве промежуточного продукта гидроксида никеля (II). При изменении времени синтеза можно получать композит переменного состава.

15. Багдасарова, К. А. Металл-углеродные магнитные наноккомпозиты на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила: дис. ... канд. физ.-мат. наук / К. А. Багдасарова. – М.: ИФХЭ РАН, 2008.
16. M. Yu. Nanostructure and magnetic properties of composite CoPt:C films for extremely high-density recording / M. Yu, Yi Liu, David J. Sellmyer. *Journal Of Applied Physics*. – 2000. – V. 87. – P. 6959 – 6961.
17. Лашкарев, Г. В. Ферромагнитные наноккомпозиты на основе наночастиц кобальта в матрице Al₂O₃ / Г. В. Лашкарев, М. В. Радченко, В. И. Лазоренко // *Наноструктурированное материаловедение*. – 2011. – Т. 2.
18. Yahachi, Saito. Nanoparticles and filled nanocapsule / S. Yahachi // *Carbon*. – 1995. – V. 33. – P. 979 – 988.
19. Konno, T. J. Structure and magnetic properties of co-sputtered Co/C thin films / T. J. Konno, K. Shoji, K. Sumiyama [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – V. 195. – P. 9 – 18.
20. Shiliang, Wang. Synthesis, growth mechanism and thermal stability of copper nanoparticles encapsulated by multi-layer grapheme / Shiliang Wang, Xiaolin Huang, Yuehui He // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 2119 – 2125.
21. Podsiadły, M. Preparation of carbon encapsulated cobalt nanoparticles by catalytic ethane decomposition / M. Podsiadły, U. Narkiewicz, W. Arabczyk // *Materials Science-Poland*. – 2008. – V. 26. – P. 357 – 364.
22. Junping, Huo. Preparation of carbon-encapsulated iron nanoparticles by co-carbonization of aromatic heavy oil and ferrocene / Junping Huo, Huaihe Song, Xiaohong Chen // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – P. 3177 – 3182.
23. Wang, Z. H. Characterization and magnetic properties of carbon-coated cobalt nanocapsules synthesized by the chemical vapor-condensation process / Z. H. Wang, C. J. Choi, B. K. Kim // *Carbon*. – 2003. – V. 4. – P. 1751 – 1758.
24. Патент RU 2206394 C1, МПК⁷, B01J20/20, C01B31/12. Способ получения наноструктурированного углеродного материала / Ч. Н. Барнаков, С. К. Сеит-Аблаева, А. П. Козлов [и др.]. Оpubл. 20.06.2003.
25. Манина, Т. С. Переработка низкосортных окисленных углей с получением высокоэффективных углеродных сорбентов / Т. С. Манина, Н. И. Федорова, С. А. Семенова [и др.] // *Кокс и химия*. – 2012. – Т. 3. – 43 – 46 с.

Информация об авторах:

Воропай Александр Николаевич – аспирант ИУХМ СО РАН, 8-904-572-8877, aleksvorop@mail.ru.

Aleksander N. Voropay – post-graduate student at the Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Колмыков Роман Павлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией кафедры ХТТ КемГУ, 89511758623, kolmykoff.roman@yandex.ru.

Roman P. Kolmykov – Candidate of Chemistry, Head of the Laboratory at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Манина Татьяна Сергеевна – аспирант ИУХМ СО РАН, 8 (3842) 368697, kuklesh@mail.ru.

Tatiana S. Manina – post-graduate student at the Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Барнаков Чингиз Николаевич – доктор химических наук, руководитель лаборатории высокотемпературных процессов химии углеродных материалов и угля ИУХМ СО РАН, 8 (3842) 368188.

Chingiz N. Barnakov – Doctor of Chemistry, Head of the Laboratory of High Temperature Processes for Carbon Materials and Coal, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Иванов Алексей Владимирович – ведущий инженер кафедры ХТТ КемГУ, 89505701640, alecs2004@inbox.ru.

Aleksey V. Ivanov – Leading Engineer at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Самаров Александр Витальевич – кандидат химических наук КемГУ, 8 (3842) 368188, sav335@yandex.ru.

Aleksander V. Samarov – Candidate of Chemistry, Kemerovo State University.

ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЖЁЛТОГО ФОСФОРА

А. Т. Жайкенова, С. Н. Уйткыбаева, А. Б. Шенсизбаева, М. А. Бажанова, Ж. Т. Ешова, Ж. К. Каирбеков, Д. Н. Акбаева, Г. С. Полимбетова

HUMIC ACIDS AS MODIFIERS IN REACTIONS OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF YELLOW PHOSPHORUS

A. T. Zhaykenova, S. N. Uytkybaeva, A. B. Shensizbaeva, M. A. Bazhanova, Zh. T. Eshova, Zh. K. Kairbekov, D. N. Akbaeva, G. S. Polimbetova

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

Предметом исследования является реакция жидкофазного окисления жёлтого фосфора (P_4) до кислот и эфиров кислот фосфора кислородом и четырёххлористым углеродом в мягких условиях в водных и бутанольных средах в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе ацидокомплексов меди(II) и железа(III), модифицированных фульво- и гематомелановыми кислотами. Целью работы является разработка новых эффективных гомогенных и гетерогенных катализаторов жидкофазного окисления P_4 в водной и бутанольной средах для получения ценных фосфорсодержащих соединений. Методами кинетики, волюмометрии, редокс-потенциометрии, ИК-спектроскопии, титриметрии, ГХ анализа исследованы кинетика, промежуточные и конечные продукты, определены оптимальные условия реакции жидкофазного окисления P_4 O_2 и CCl_4 в водных и бутанольных средах. Обнаружена каталитическая активность гомогенных и гетерогенных ацидокомплексов меди и железа на скорость окисления P_4 кислородом в водных растворах до кислот и эфиров кислот фосфора. Установлено, что изученные процессы протекают по окислительно-восстановительному механизму и состоят из двух ключевых стадий: восстановления $Cu(II)$ и $Fe(III)$ жёлтым фосфором до $Cu(0)$ и $Fe(I)$ с образованием кислот и эфиров кислот фосфора и окисления $Cu(I)$ до $Cu(II)$, $Fe(II)$ до $Fe(III)$ кислородом или четырёххлористым углеродом. Жёлтый фосфор эффективно окисляется кислородом в бутанольно-толуольных растворах ацидокомплексов меди(II) с преимущественным образованием – трибутилфосфитов, а в присутствии хлорида железа(III) – дибутилфосфитов. Результаты исследования могут служить основой для разработки эффективных каталитических систем для новых «бесхлорных» экологически безопасных каталитических способов получения ценных органических и неорганических фосфорсодержащих соединений. Таким образом, установлено, что в мягких условиях жёлтый фосфор эффективно окисляется O_2 и CCl_4 в водных и бутанольных растворах ацидокомплексов меди(II) и железа(III) до кислот и эфиров кислот фосфора с высокими выходами (80 – 100 %).

The paper focuses on researching the reaction of liquid-phase oxidation of yellow phosphorus (P_4) with oxygen and tetrachloromethane in soft conditions in water and butanolic solutions in the presence of homogeneous and heterogeneous catalysts on the basis of copper (II) and the iron(III) acydocomplexes modified by fulvo-and gematomelanic acids to give phosphorus acids and phosphorus acids ethers. The purpose of the research is developing new effective homogeneous and heterogeneous catalysts of P_4 liquid-phase oxidation in water and butanolic solutions to receive valuable phosphorus-containing compounds. Using the methods of kinetics, volumetric, redox-potentiometrics, IR-spectroscopy, titration and GS analysis, the kinetics, intermediate and final products were investigated, optimum conditions of reaction of P_4 liquid-phase oxidation with O_2 and CCl_4 in water and butanolic solutions have been defined. Catalytic effect of homogeneous and heterogeneous copper and iron acydocomplexes on the velocity of P_4 oxidation by oxygen in water solutions to phosphorus acids and phosphorus acids ethers was found. The studied processes were found to follow the oxidation-reduction mechanism and to consist of two key stages: $Cu(II)$ and $Fe(III)$ reduction by yellow phosphorus to $Cu(0)$ and $Fe(I)$ with formation of phosphorus acids and phosphorus acids ethers and $Cu(I)$ oxidation to $Cu(II)$ with $Fe(II)$ oxidation to $Fe(III)$ by oxygen or tetrachloromethane. Yellow phosphorus was effectively oxidized mainly to tributylphosphites in butanol-toluene solutions of copper (II) acydocomplexes, and to dibutylphosphites in the presence of iron (III) chloride. The results of the research can serve as the basis for developing effective catalytic systems for new "non-chlorine" ecologically safe catalytic ways of receiving valuable organic and inorganic phosphorus-containing compounds. Thus, yellow phosphorus was found to be effectively oxidized with O_2 and CCl_4 in soft conditions in water and butanolic solutions of copper (II) and iron(III) acydocomplexes to give phosphorus acids and phosphorus acids ethers with high yields (80 – 100 %).

Ключевые слова: жёлтый фосфор, вода, н-бутанол, ацидокомплексы меди и железа, диалкилфосфит, триалкилфосфат, окислительный алкоголиз, кислород.

Keywords: yellow phosphorus, water, n-butanol, copper and iron acydocomplexes, dialkylphosphite, trialkylphosphite, oxidative alcoholysis, oxygen.

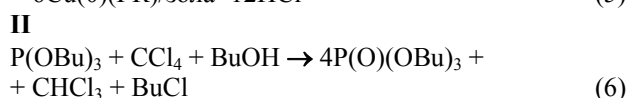
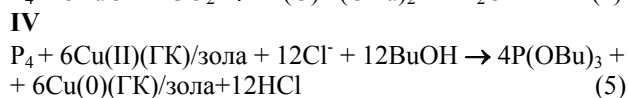
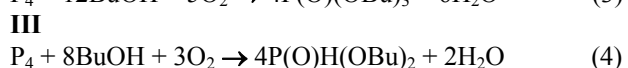
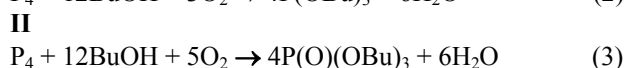
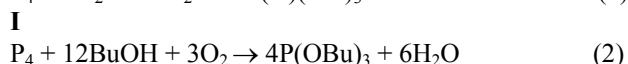
Исследования в области металлокомплексного катализа с участием молекулы жёлтого фосфора и поиск новых катализаторов на основе солей d-металлов представляют значительный теоретический и практический интерес. Современная фосфорная промышленность испытывает дефицит качественной и многообразной фосфорсодержащей продукции. В Казахстане производство кислот и эфиров кислот фосфора непосредственно из жёлтого фосфора отсутствует. Известно, что кислоты фосфора применяются в неорганической промышленности.

Исследования в области металлокомплексного катализа с участием молекулы жёлтого фосфора и поиск новых катализаторов на основе солей d-металлов представляют значительный теоретический и практический интерес. Современная фосфорная промышленность испытывает дефицит качественной и многообразной фосфорсодержащей продукции. В Казахстане производство кислот и эфиров кислот фосфора непосредственно из жёлтого фосфора отсутствует. Известно, что кислоты фосфора применяются в неорганической промышленности.

ническом и органическом синтезе в качестве восстановителей, в производстве термостойких пластмасс, кормовых и технических фосфатов, в пищевой, медицинской и военной промышленности. Эфиры кислот фосфора в свою очередь нашли широкое применение как пластификаторы, антипирены, растворители, комплексообразователи, теплоносители и эффективные экстрагенты редких и трансурановых элементов. В связи этим важной актуальной задачей является поиск альтернативных каталитических “бесхлорных” процессов синтеза фосфорорганических соединений напрямую из жёлтого фосфора. В свою очередь, катализ органических реакций P_4 , как и каталитическая химия жёлтого фосфора в целом, всё ещё остаётся малоизученной областью. В связи с этим гомогенный катализ комплексами переходных металлов позволил бы осуществить реакции P_4 и исключить применение токсичного хлора. Комплексы $Cu(II)$ и $Fe(III)$ широко используются как обратимые катализаторы окисления ряда неорганических и органических соединений молекулярным кислородом [1 – 4].

Ранее в работах [5; 6] было показано, что использование ацидокомплексов CuX_2 и FeX_3 ($X = Cl, Br, NO_3, MeCO_2, PrCO_2, StCO_2$) позволяет ускорить окисление жёлтого фосфора кислородом в водных и спиртовых растворах в зависимости от условий реакции до эфиров фосфористой и фосфорной кислот, причём продукты реакций формируются как в аэробной, так и в анаэробной среде.

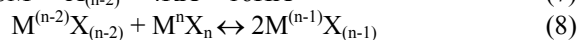
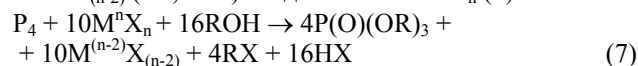
Нами разработаны эффективные гомогенные каталитические системы на основе ацидокомплексов меди(II) и железа(III), модифицированных гуминовыми (фульво-) и гематомелановыми кислотами, извлечёнными из бурых углей казахстанских месторождений Киякты и Ой-Карагай, для реакции окисления P_4 в толуоле кислородом при 50–80°C и $P_{O_2} = 1$ атм в водных и бутанольных средах и гетерогенные нанесённые на золу катализаторы на основе хлорида меди(II) и гематомелановых кислот, извлечённых из бурого угля казахстанского месторождения Ой-Карагай, для реакции окисления P_4 в толуоле четырёххлористым углеродом в бутанольных средах при 60°C в атмосфере азота с образованием фосфорной кислоты **I** (1), трибутилфосфита **II** (2, 5), трибутилфосфата **III** (3, 6), дибутилфосфита **IV** (4).



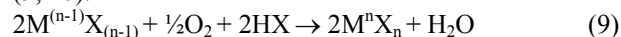
III

Процессы окисления P_4 кислородом в бутанольных растворах в присутствии комплексов M^nX_n ($M = Cu, n = 2; M = Fe, n = 3; X = Cl, MeCO_2; R = H, Bu$)

протекают через ключевые реакции восстановления M^nX_n ($Cu(II), Fe(III)$) жёлтым фосфором с образованием кислот и эфиров кислот фосфора (7) и окисления $M^{(n-2)}X_{(n-2)}$ (Cu, FeX) соединениями M^nX_n (8).



Образующиеся $M^{(n-1)}X_{(n-1)}$ быстро окисляются кислородом или четырёххлористым углеродом до M^nX_n (9, 10).



В результате протекания стадий (8 – 10) компоненты CuX_2 и FeX_3 возвращаются в каталитический цикл. Из этих стадий следует, что молекула P_4 непосредственно с кислородом не взаимодействует. Роль окислителя белого фосфора в стадиях (1 – 6) выполняют комплексы $Cu(II)$ и $Fe(III)$, являющиеся эффективными акцепторами электронов белого фосфора в спиртовых средах.

Материалы и методы

Процесс окисления P_4 кислородом в водной и спиртовой среде проводили в замкнутой изотермической системе с интенсивно встряхиваемым реактором, снабжённом потенциометрическим устройством и соединённым с газометрическими бюретками с кислородом. Потенциал каталитического раствора измеряли при помощи устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом в качестве электролитического ключа. Газы (O_2, N_2) перед употреблением осушали хлористым кальцием $CaCl_2$. Соли CuX_2 сушили при 90 – 110°C, а $FeX_3 \cdot 6H_2O$ вводили в реакцию без предварительной осушки. Катализаторы 10 % $Cu(II)$ (ГК) на золе готовили методом пропитки по методике, описанной в работе [7]. Бутанол осушали кипячением над CaO с последующей перегонкой. Пиридин и четырёххлористый углерод использовали марки «х.ч.» без предварительной осушки. Навеску твердого P_4 взвешивали под водой, промывали в толуоле от остатков воды при комнатной температуре, а затем растворяли в безводном $PhMe$ при температуре плавления белого фосфора 45 – 50°C. Концентрацию P_4 в полученном толуольном растворе определяли иодометрическим титрованием.

Эксперименты проводили по следующей методике. В реактор заливали воду или спирт, добавляли навески катализаторов (CuX_2, FeX_3) и продували неподвижный реактор кислородом или азотом и нагревали реактор и бюретки до желаемой температуры до тех пор, пока катализатор не растворится полностью. Затем встряхивали реактор до установления постоянного значения редокс-потенциала пары $Cu(II)/Cu(I)$, $Fe(III)/Fe(II)$ (ϕ, B) и измеряли начальный редокс-потенциал исходного раствора (милливольтметр $pH-673M$ или $pH-121$). После этого прекращали встряхивание и вносили аликвоту аренового раствора P_4 из закрытой капельной воронки через трубку, доходящую до дна реактора, и включали встряхивание. Фульво- и гематомелановые кислоты выделяли экстракцией из угля Ой-Карагайского месторождения. Концентрацию фульво- и гематомелановых кислот и выход кислот фосфора определяли потенциометриче-

ским титрованием по известной методике [8]. Выделенную смесь гумусовых кислот анализировали на спектрометре Фурье ИК-спектрометр Spectrum 65 в диапазоне 4000 – 450 см⁻¹. Жидкие образцы (водные) снимали в кювете из CaF₂, а твердые в таблетках с KBr и идентифицировали по полосам поглощения групп О-Н (фенолы) (2500 – 3200 см⁻¹) и С=О (карбоновые кислоты) (1700 см⁻¹). Количественный анализ фосфорорганических продуктов по отношению к стандартным образцам триалкилфосфитов, диалкилфосфитов и триалкилфосфатов осуществляли на капиллярной колонке CP SIL 19CB длиной 25 м, диаметром 0,25 мм на газовом хроматографе «Кристалл 2000м» с пламенно-ионизационным детектором.

В ходе опыта измеряли скорость поглощения О₂ реакционным раствором W_{О₂} (моль·л⁻¹·мин⁻¹), количество поглощенного кислорода Q (моль·л⁻¹) и редокс-потенциал каталитического раствора φ (В) в момент времени τ (мин). По экспериментальным данным зависимости φ, W_{О₂} от времени τ строили потенциометрические (φ-τ), кинетические (W_{О₂}-τ), а также конверсионные (W_{О₂}-Q) кривые по данным зависимости скорости поглощения кислорода от количества прореагировавшего кислорода.

Результаты и обсуждение

Установлено, что при 50 – 70° С в водных растворах жёлтого фосфора в присутствии ацидокомплексов меди(II) CuX₂ (X = Cl⁻, OAc⁻) протекает реакция окислительного гидроксирования Р₄ с образованием фосфорной кислоты (1). С целью установления кинетики, оптимальных условий, изучения состояния катализаторов и формирования каталитически активных частиц, изучения побочных и промежуточных про-

дуктов окислительной реакции (1), характера взаимодействия компонентов реакционного раствора с катализаторами CuX₂ (X = Cl⁻, OAc⁻) было изучено влияние концентрации реагентов, катализатора, кислотности среды, температуры на скорость процесса. Условия реакции и выходы продуктов окисления жёлтого фосфора кислородом в водном растворе CuCl₂ представлены в таблице 1.

В отсутствие катализатора CuX₂ и гуминовой (фульво-) кислоты (ГФК) реакция окислительного гидроксирования не протекает и поглощение кислорода водно-толуольным раствором жёлтого фосфора не наблюдается. Повышение концентрации CuCl₂ с 0,08 до 0,42 моль/л и Cu(OAc)₂ с 0,21 до 0,83 моль/л приводит к повышению скорости поглощения кислорода. Количество поглощенного кислорода не зависит от [CuCl₂]. Порядок реакции, найденный из зависимости lg W_{max} от lg [CuX₂], близок к первому. Внесение навески Р₄ в светло-зеленый водный раствор CuCl₂ в присутствии гуминовой (фульво-) кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения, при [ГФК] = 0,08 моль/л в атмосфере О₂ сопровождается обесцвечиванием раствора, образованием белого осадка и началом поглощения О₂. По мере поглощения кислорода цвет раствора возвращается к исходному. Скорость реакции, незначительная в начале опыта, быстро увеличивается и достигает точки максимума, затем постепенно падает до нуля. При увеличении количества введенного в реакционный раствор Р₄ с 0,42 по 1,25 моль/л происходит повышение скорости реакции и количества поглощенного кислорода в соответствии стехиометрии реакции (1).

Таблица 1

Окисление Р₄ кислородом в водном растворе CuCl₂

Состав раствора, моль/л				T, °C	Выход H ₃ PO ₄ , %
[CuCl ₂ ·2H ₂ O]	[P ₄]	[H ₂ O]	[ФК]		
Варьирование концентрации жёлтого фосфора при 0,08 моль/л гуминовой (фульво-) кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения					
0,21	0,42	36,1	0,08	60	92
0,21	0,83	33,3	0,08	60	92
0,21	1,25	30,6	0,08	60	93
Варьирование концентрации фульво-кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения					
0,21	0,83	44,4	0,03	60	99
0,21	0,83	38,9	0,06	60	87
0,21	0,83	33,3	0,08	60	92
0,21	0,83	27,8	0,11	60	87
0,21	0,83	22,2	0,14	60	95
Варьирование температуры					
0,21	0,83	33,3	0,08	50	81
0,21	0,83	33,3	0,08	60	92
0,21	0,83	33,3	0,08	70	95

Влияние рН среды на скорость реакции изучали путем добавления гуминовых (фульво-) кислот, выделенных из углей Кияктинского и Ой-Карагайского месторождений, в интервале концентраций от 0,03 до 0,17 моль/л. Как видно из рисунка 1, при увеличении концентрации гуминовой (фульво-) кислоты, выде-

ленной из угля Кияктинского месторождения, до 0,11 моль/л скорость поглощения кислорода растет, но дальнейшее повышение [ГФК] до 0,14 моль/л незначительно уменьшает скорость реакции, что можно связать с замедлением реакции депротонирования воды, являющейся одной из важнейших стадий процес-

са окислительного гидроксирования. Увеличение концентрации ГФК, выделенной из угля Ой-Карагайского месторождения, с 0,03 моль/л по 0,17 моль/л также способствует повышению скорости и поглощению кислорода. Увеличение температуры в интервале 50 – 70° С положительно сказывается на скорости реакции (1) и выходе целевого продукта (таблица 1), но максимальная скорость реакции наблюдалась при 60° С.

Таким образом, жёлтый фосфор эффективно окисляется кислородом в водных растворах хлорида и ацетата меди(II) с преимущественным образованием фосфорной кислоты (81 – 100 %), а фосфористая кислота образуется с меньшими выходами (5 – 20 %). Оптимальные условия достигаются при 60° С и молярном отношении $[Cu(II)]:[ГФК]:[P_4] = (0,25-0,51):0,1:1$. Скорость реакции повышается с увеличением концентраций меди(II), воды и гуминовой (фульво-) кислоты.

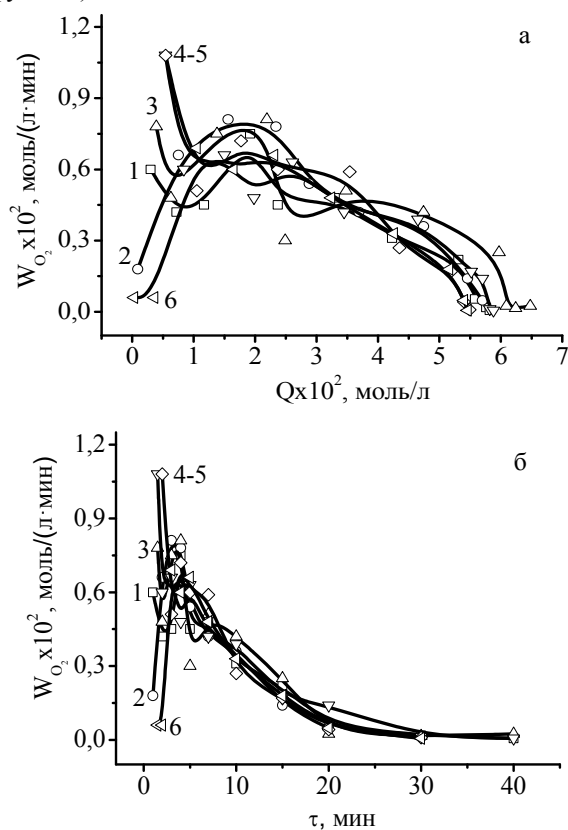


Рис. 1. Конверсионные (а) и кинетические (б) кривые окисления P_4 кислородом в водной среде в присутствии хлорида меди(II) и гуминовой (фульво-) кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения. Условия реакции, моль/л: $[CuCl_2]$ 0,21; $[P_4]$ 0,83; $[H_2O]$ 22,2-44,4; 60° С; P_{O_2} 1 атм; $[ГФК]$: 1 – 0,03; 2 – 0,06; 3 – 0,08; 4 – 0,11; 5 – 0,14

Найдено, что жёлтый фосфор, растворённый в толуоле, быстро окисляется O_2 при 50 – 80° С в бутанольных растворах в присутствии хлоридов меди(II) $CuCl_2$ и железа(III) $FeCl_3$, модифицированных гематомелановыми кислотами. Для ускорения целевого

процесса и полного подавления побочной нежелательной и взрывоопасной реакции жёлтого фосфора с кислородом нами использован избыток катализатора ($[Кт]:[P_4] = 0,5-1$). Скорость реакции окисления P_4 кислородом и выход фосфорорганических продуктов растут с увеличением температуры, концентрации $Cu(II)$, $Fe(III)$, P_4 . Добавка воды отрицательно сказывается на выход фосфорорганических, поскольку она стимулирует побочную реакцию окислительного гидроксирования P_4 до кислоты фосфорной кислоты (1). На окисление одного моля P_4 расходуется 5 молей кислорода, что соответствует стехиометрии реакций (1).

Кинетические кривые процесса в системах $CuCl_2$ -BuOH- P_4 - C_7H_8 в отсутствии и в присутствии добавок гематомелановой кислоты представлены на рисунках 2 и 3 соответственно. Кинетические кривые раствора $CuCl_2$ -BuOH- P_4 - C_7H_8 проходят через максимум и скорость реакции и выход продуктов незначительно возрастают (рисунок 2, слева). Добавление гематомелановой кислоты, выделенной из угля Ой-Карагайского месторождения, в интервале концентраций от 0,0004 до 0,0021 моль/л приводит к повышению скорости поглощения кислорода почти в 10 раз и характер кривых имеет ниспадающий вид (рисунок 3, справа). Потенциометрические кривые каталитического окисления P_4 кислородом проходят через минимум, симбатный начальному участку кинетической кривой поглощения.

Конверсионные кривые процесса в системах $FeCl_3$ -BuOH- P_4 - C_7H_8 в отсутствии и в присутствии добавок гематомелановой кислоты представлены на рисунках 4 и 5 соответственно. Конверсионные кривые раствора $FeCl_3$ -BuOH- P_4 - C_7H_8 проходят через максимум и скорость реакции и выход продуктов незначительно возрастают (рисунок 4, слева). Добавление гематомелановой кислоты, выделенных из угля Ой-Карагайского месторождения, в интервале концентраций от 0,0004 до 0,0021 моль/л приводит к повышению скорости поглощения кислорода в 2 – 3 раза (рис. 5, справа). Потенциометрические кривые каталитического окисления P_4 кислородом проходят через минимум, симбатный начальному участку конверсионной кривой поглощения. Оптимальные условия реакции и хороший выход продуктов достигаются при 60° С при молярном соотношении реагентов $[CuCl_2]:[P_4]:[НГум] = (1:1:0,002)$ и $[FeCl_3]:[P_4]:[НГум] = (0,5:1:0,001)$.

Условия реакции и выходы продуктов окисления жёлтого фосфора кислородом в бутанольных растворах $CuCl_2$ и $FeCl_3$ представлены в таблицах 2 и 3.

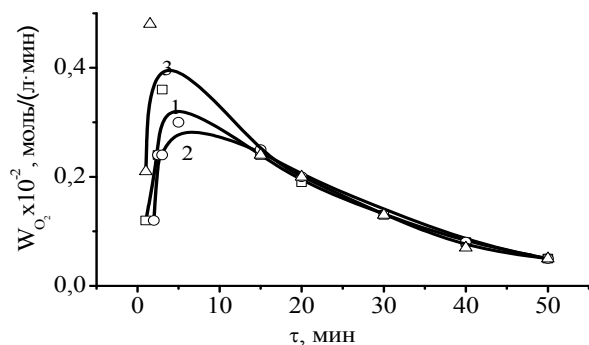


Рис. 2. Кинетические кривые окисления P_4 кислородом в бутанольной среде в присутствии $CuCl_2$. Условия реакции, моль/л: $[P_4]$ 0,85; $[BuOH]$ 9,85; $60^\circ C$; P_{O_2} 1 атм; $[CuCl_2]$: 1 – 0,85; 2 – 2,55; 3 – 4,25

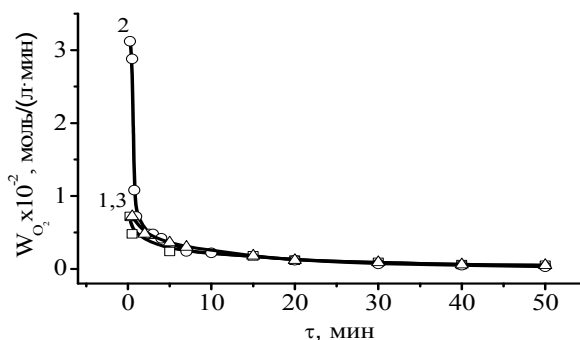


Рис. 3. Кинетические кривые окисления P_4 кислородом в бутанольной среде в присутствии $CuCl_2$, модифицированного гомогентизиновой кислотой. Условия реакции, моль/л: $[CuCl_2]$ 0,85; $[P_4]$ 0,85; $[BuOH]$ 4,37 – 8,75; $60^\circ C$; P_{O_2} 1 атм; $[HGMK]$: 1 – 0,0004; 2 – 0,0008; 3 – 0,0013; 4 – 0,0017; 5 – 0,0021

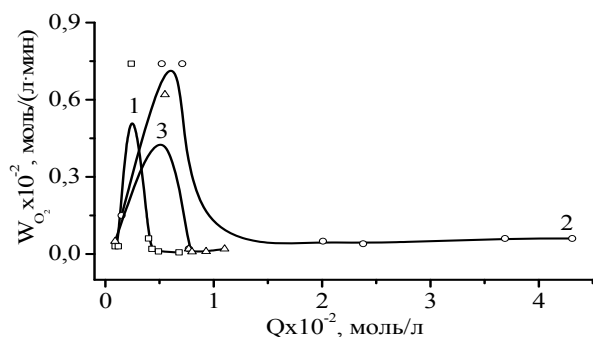


Рис. 4. Конверсионные кривые окисления P_4 кислородом в бутанольной среде в присутствии $FeCl_3$. Условия реакции, моль/л: $[P_4]$ 0,85; $[BuOH]$ 9,85; $70^\circ C$; P_{O_2} 1 атм; $[FeCl_3]$: 1 – 0,85; 2 – 0,43; 3 – 1,7

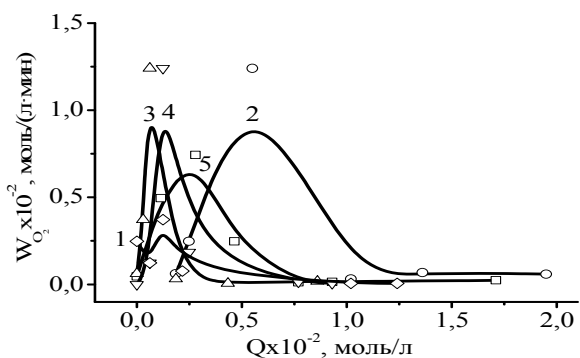


Рис. 5. Конверсионные кривые окисления P_4 кислородом в бутанольной среде в присутствии $FeCl_3$, модифицированного гомогентизиновой кислотой. Условия реакции, моль/л: $[FeCl_3]$ 0,43; $[P_4]$ 0,85; $70^\circ C$; P_{O_2} 1 атм; $[BuOH]$ 9,85; $[HGMK]$: 1 – 0,0004; 2 – 0,0008; 3 – 0,0013; 4 – 0,0017; 5 – 0,0021

Таблица 2

Окисление P_4 кислородом в бутанольном растворе $CuCl_2$

Состав раствора, моль/л				T, °C	Выход продуктов, %		
$CuCl_2$	P_4	$BuOH$	НГМК		$P(O)(OBu)_3$	$P(O)H(OBu)_2$	$P(OBu)_3$
Влияние концентрации катализатора							
0,85	0,85	9,85	-	60	-	2	75
2,55	0,85	9,85	-	60	-	1	70
4,25	0,85	9,85	-	60	-	2	80
Влияние концентрации гематомелановой кислоты							
0,85	0,85	8,75	0,0004	60	44	2	52
0,85	0,85	7,67	0,0008	60	21	1	76
0,85	0,85	6,57	0,0013	60	26	2	69
0,85	0,85	5,47	0,0017	60	13	1	85
0,85	0,85	4,37	0,0021	60	8	1	90

Окисление P_4 кислородом в бутанольном растворе $FeCl_3$

Состав раствора, моль/л				T, °C	Выход продуктов, %		
FeCl ₃	P ₄	BuOH	HГМК		P(O)(OBu) ₃	P(O)H(OBu) ₂	P(OBu) ₃
Влияние концентрации катализатора							
0,43	0,85	9,85	-	60	42	52	3
0,85	0,85	9,85	-	60	38	58	2
1,70	0,85	9,85	-	60	35	60	2
Влияние концентрации гематомелановой кислоты							
0,43	0,85	8,75	0,0004	60	51	45	3
0,43	0,85	7,67	0,0008	60	44	50	4
0,43	0,85	6,57	0,0013	60	30	65	3
0,43	0,85	5,47	0,0017	60	26	70	3
0,43	0,85	4,37	0,0021	60	18	78	2

Таблица 4

Окислительное алкоксилирование P_4 в присутствии нанесённых на золу 10 % медных катализаторов на основе $CuCl_2$, модифицированных гематомелановыми кислотами

№ опыта	$CuCl_2$ (0,1 г)	P_4 (ммоль)	$\eta \Sigma$ (%)	1* (%)	2* (%)	3* (%)
1	10 % $Cu(II)$ /зола	0,85	2	-	1	1
2 ^a	10 % $Cu(II)$ /зола	0,85	91	53	31	7
3	10 % $Cu(II)$ /зола/ГМК	0,85	5	-	3	2
4 ^a	10 % $Cu(II)$ /зола/ГМК	0,85	100	57	34	9
5	10 % $Cu(II)$ /ГМК/зола	0,85	5	-	3	2
6 ^a	10 % $Cu(II)$ /ГМК/зола	0,85	100	55	33	12
7	ГМК/зола/10 % $Cu(II)$	0,85	5	-	2	3
8 ^a	ГМК/зола/10 % $Cu(II)$	0,85	100	68	30	2

Из таблицы 3 видно, что основным продуктом на медных катализаторах (2) является трибутилфосфит (52 – 90 %), а на железных катализаторах (4) – дибутилфосфит (45 – 78 %). Также наблюдается формирование трибутилфосфата (1 – 4 %) (3), содержание которого определяется соотношением концентраций реагентов, температурой и продолжительностью реакции.

В таблице 4 представлены результаты, полученные при проведении каталитической реакции окисления P_4 четырёххлористым углеродом в присутствии 10 % медных, нанесённых на золу катализаторов на основе $CuCl_2$, модифицированных гематомелановыми кислотами (5, 6).

Условия реакции, моль: $[BuOH]$ 7,7; $[CCl_4]$ 2,1; $[P_4]$ 0,85; $60^\circ C$; N_2 ; продолжительность реакции 1,5 час. а – $[BuOH]$ 6,5; $[C_5H_5N]$ 1,24; $60^\circ C$; N_2 . 1* – трибутилфосфит $P(OBu)_3$; 2* – дибутилфосфит $P(O)H(OBu)_2$; 3* – трибутилфосфат $PO(OBu)_3$.

Как видно из таблицы 4, независимо от способа нанесения активной фазы на носитель основным продуктом является трибутилфосфит (53 – 68 %), а дибутилфосфит (2 – 40 %) и трибутилфосфат (1 – 12 %) образуются с меньшими выходами. Суммарный выход фосфорорганических соединений за одно и то же время (1,5 часа) близко к 100 %. В отсутствие пиридина как на немодифицированных гематомелановыми кислотами катализаторах, так и модифицированных ими наблюдается низкая конверсия жёлтого фосфора (2 – 5 %). В присутствии синтезированных нами $Cu(II)$ /ГМК катализаторов скорость окисления P_4 тет-

рахлорметаном остаётся достаточно высокой, несмотря на меньшее содержание меди, по сравнению с гомогенными катализаторами.

Таким образом, при иммобилизации хлоридов меди на гематомелановых кислотах образуются медно-полимерные нанокомпозиты, обеспечивающие повышение селективности реакции окислительного алкоксилирования P_4 . Найдено, что оптимальные условия реакции с участием 10 % $Cu(II)$ (ГК) на золе достигаются при $60^\circ C$ в атмосфере азота при следующих составах каталитического раствора $BuOH$ = 60 – 70 об. %, CCl_4 = 20 об. %, пиридин = 10 – 20 об. %, толуол = 10 – 20 об. %.

Движущими силами внутрисферных реакций разрыва связи Р-Р и образования связей Р-О и редокс-распада промежуточных комплексов M^aX_n являются более высокие энергии формирующихся связей Р-О, Р=О (335, 544 кДж/моль) по сравнению с энергией расщепляющихся связей Р-Р белого фосфора (201 кДж/моль) и высокими значениями редокс-потенциалов перехода $Cu(II)$ в $Cu(0)$ (0,337 В) и $Fe(III)$ в $Fe(I)$ (0,000 В).

Таким образом, изучены реакции жидкофазного окисления жёлтого фосфора в водных и бутанольных средах. В водных средах основным продуктом реакции служила фосфорная кислота, а в бутанольных растворах – трибутилфосфит и дибутилфосфит. Исследовано влияние температуры и концентрации компонентов каталитического раствора на скорость образования и выход фосфорсодержащих продуктов, кинетика и ключевые стадии, найдены оптимальные ус-

ловия протекания каталитических окислительных процессов. Обнаружено промотирующее влияние гу- миновых (фульво-) и гематомелановых кислот, температуры и катализатора на скорость реакции.

Литература

1. Дорфман, Я. А. Заместительное окислительное алкоксилирование фосфина в присутствии хлоридов меди (I, II) / Я. А. Дорфман, Л. В. Левина, Т. В. Петрова [и др.] // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30. – № 6. – С. 1483 – 1484.
2. Сафиуллин, Р. Л. Кинетические закономерности катализируемого соединениями меди(II) циклопропанирования олефинов / Р. Л. Сафиуллин, В. А. Докичев, Л. Р. Якупова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 48. – № 1. – С. 48 – 56.
3. Гольцов, Ю. Г. Нитрозирование ацетона окисью азота с использованием пентацианидных комплексов железа(III) / Ю. Г. Гольцов, В. В. Жилинская // Физическая химия. – 1990. – Т. 64. – № 9. – С. 2539 – 2542.
4. Богомолов, А. Ю. Кинетика и механизм гомогенно-каталитического гидрохлорирования олефинов в присутствии FeCl_3 / А. Ю. Богомолов, В. В. Смирнов, Т. Н. Ростовщикова [и др.] // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36. – № 2. – С. 253 – 257.
5. Дорфман, Я. А. Кинетика и механизм окислительного алкоксилирования тетрафосфора в присутствии сульфатов и карбоксилатов Cu(II) / Я. А. Дорфман, Р. Р. Абдреимова, Д. Н. Акбаева // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36. – № 1. – С. 103 – 110.
6. Абдреимова, Р. Р. Окислительное алкоксилирование белого фосфора в присутствии галогенидов Fe(III) / Р. Р. Абдреимова, Д. Н. Акбаева, Ф. Х. Фаизова [и др.] // Изв. МН-АН РК. – (Серия: Химия). – 1998. – № 4. – С. 65 – 71.
7. Абдреимова, Р. Р. Окислительный алкоголиз белого фосфора в присутствии нанокатализаторов на основе медного порошка и галидов меди(I). Сообщение 1 / Р. Р. Абдреимова, Ф. Х. Фаизова, А. А. Каримова [и др.] // Изв. НАН РК. – (Серия: Химия). – 2009. – № 3. – С. 46 – 51.
8. Злобина, Е. В. Задания и методические указания для лабораторных занятий по аналитической химии: уч.-метод. пособие / Е. В. Злобина, Н. Д. Долгова. – Алматы: Қазақ университеті, 2010. – 114 с.

Информация об авторах:

Жайкенова Айнура Тимуровна – бакалавр факультета химии и химической технологии, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-775-727-26-77, ainurik_18@mail.ru.

Ainura T. Zhaykenova – Bachelor's Degree student at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

Уйткыбаева Сымбат Нурниязовна – бакалавр факультета химии и химической технологии, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-701-263-51-51, s_kazakh@list.ru.

Symbat N. Uytkybaeva – Bachelor's Degree student at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

Шенсизбаева Айдана Бейбитовна – бакалавр факультета химии и химической технологии, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-778-678-04-10, aidana17_91@mail.ru.

Aidana B. Shensizbaeva – Bachelor's Degree student at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

Бажанова Меруерт Амзебековна – магистрантка факультета химии и химической технологии, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-701-485-98-92, meru_mika@mail.ru.

Meruert A. Bazhanova – Master's Degree student at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

Ешова Жания Турлухановна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-701-654-24-76, zh_yeshova@mail.ru.

Zhaniya T. Eshova – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

Каирбеков Жаксынтай Каирбекович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-701-158-44-00, Zhaxyntay.Kairbekov@kaznu.kz.

Zhaksyntay K. Kairbekov – Doctor of Chemistry, Professor at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

Акбаева Дина Наурызбаевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-700-458-59-65, 8-778-601-18-01, dnakbayeva@inbox.ru.

Dina N. Akbaeva – Doctor of Chemistry, Professor at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

Полимбетова Гульшара Сейтжановна – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией гомогенного катализа АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», +7 (727) 91-67-24, 8-700-733-98-97, polimbetova@mail.ru.

Gulshara S. Polimbetova – Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Laboratory of Homogeneous Catalysis, D. V Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electro-Chemistry.

УДК 537.311.1:541.182.023.4

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Fe–Co–Ni

Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, К. А. Датий, В. М. Додонов, Ю. В. Карпушкина

STUDY OF PRODUCTS OF Fe–Co–Ni NANOSCALE SYSTEMS SYNTHESIS *Yu. A. Zakharov, V. M. Pugachev, K. A. Datiy, V. M. Dodonov, Yu. V. Karpushkina*

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, в рамках проекта ФЦП научные и научно-педагогические кадры инновационной России № 14.В37.21.0081.

Впервые изучены особенности синтеза и свойства наноразмерных порошков системы Fe–Co–Ni, полученных восстановлением водных растворов хлоридов при 80 – 90 °С, т. е. в условиях, близких к нормальным. Доказано образование твердого раствора, определены области гомогенности при 80 °С. В целом для наноразмерной системы Fe–Co–Ni построен в первом приближении фазовый портрет. Установлены формы, распределения по размерам и морфология частиц. Сопоставлением полученного массива результатов обнаружены и обсуждаются особенности морфологии и физико-химических свойств наносистемы Fe–Co–Ni.

The features of synthesis and the properties of Fe–Co–Ni system nanosize powders obtained by reduction of Fe, Co and Ni chlorides water solutions at 80 – 90 °C (i. e. at the conditions close to normal) were studied. The formation of the solid solution is proved, the areas of homogeneity at 80 °C are determined. The schematic phase diagram for nanosize Fe–Co–Ni system as a whole is built in first approach. The shapes, size distributions and morphology of particles are determined. The nanosize powders of the Fe–Co–Ni system are shown to be peculiarly magnetically soft materials with a high level of saturation magnetization in rather low magnetic fields.

Ключевые слова: наноразмерные порошки, наноразмерные системы железо-кобальт-никель, фазовый состав, формо-размерные характеристики.

Keywords: nanopowders, iron-cobalt-nickel system, phase structure, form-dimension specification.

Введение

Развитие науки и техники предъявляет всё более высокие требования к уровню чистоты и свойствам получаемых веществ, что является стимулом для дальнейшего развития работ, в частности, в области синтеза высокочистых наноразмерных металлических систем. Получение наноразмерных порошков (НПП) ферромагнитных многокомпонентных систем, изучение закономерностей формирования и их свойств является признанной актуальной практикоориентированной задачей современной порошковой металлургии и химического материаловедения.

Материалы в наноразмерном состоянии обладают рядом уникальных свойств по сравнению с их «объемными» аналогами, что обуславливает возросший интерес к наноматериалам (НМ), в частности магнитным наночастицам. НМ имеют широкий спектр применения, включая электронные устройства, среды хранения информации, направленный транспорт лекарственных средств и др. [1, с. 539 – 568].

В данной работе представлены некоторые результаты, полученные при выполнении исследований наноразмерных взаимных систем (НРС) Fe – Co – Ni. Несмотря на их актуальность, публикации по синтезу таких НРС отсутствуют.

1. Получение НРС Fe–Co–Ni

Для получения был выбран метод восстановления из водных растворов прекурсоров гидразингидратом в сильнощелочной среде при варьировании условий проведения эксперимента [2]. Для получения необходимых по свойствам НРС в процессе получения проводили контроль за параметрами синтеза (температура реакционной смеси, время синтеза, соотношение реагентов). Химические составы НРС металлов (Fe – Co – Ni) задавали соотношением солей металлов – прекурсоров. Выбранные объекты получали в реакторе открытого типа объемом 0.5 дм³ восстановлением избытка гидразингидрата в сильнощелочной среде (рН = 12 – 14) при 80 °С и перемешивании смесей растворов солей металлов. Схема реакции выглядит сле-

дующим образом: $\text{Me}_1^{2+} + \text{Me}_2^{2+} + \text{Me}_3^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{N}_2\text{H}_4 = \text{Me}_1 \cdot \text{Me}_2 \cdot \text{Me}_3 + \text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Время протекания реакции примерно 10 минут, далее реакцию останавливали добавлением большого количества воды, осадок отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом. Порошок сушили в вакууме при комнатной температуре.

2. Методы исследования НРС

Образцы порошков НРС металлов исследовались методом рентгенофазового и структурного анализов (РФА, РСА) (дифрактометра ДРОН-3). Для анализа размеров и особенностей морфологии частиц НРМ провели измерения методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУР), которые осуществлены на дифрактометре КРМ-1 «на просвет» в железном характеристическом излучении ($\lambda_{\text{Fe}} = 1.89 \text{ \AA}$) под счетом импульсов в точках в интервале углов от 0.05° до 3° по 2θ ($0.002 - 0.2 \text{ \AA}^{-1}$).

Для проведения малоугловых измерений исследуемые образцы приклеивались тонким слоем ($\sim 100 \text{ мкм}$) к лавсановому окошку кюветы. Массу вещества на единицу поверхности в исследуемых препаратах оценивали по коэффициенту поглощения.

По кривым малоуглового рассеяния были рассчитаны массовые функции распределения частиц по размерам.

Формо-размерные характеристики частиц оценивались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390, химический состав НРС – локальным элементным анализом (РФЛА) на рентгенофлуоресцентной приставке к последнему.

Удельная поверхность и пористость образцов определили методом БЭТ из изотерм адсорбции азота при 77 K на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр-М». Все исследуемые образцы предварительно выдерживались в вакууме при 100°C в течение 2 ч.

Также было проведено исследование образца Fe-Co-Ni методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры были записаны на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия) с использованием полусферического анализатора PNOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновского монохроматора FOCUS-500 (излучение $\text{Al K}\alpha$, $h\nu = 1486.74 \text{ eV}$, 200 W). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.00 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Травление поверхности ионами аргона проводилось с помощью ионной пушки IQE 11/35 (SPECS) с энергией ионов аргона 2.5 кВ , плотность тока составляла $7 - 8 \text{ мкА/см}^2$. Скорость травления поверхности (оценка проводилась по калиброванным тонким пленкам InAs/SiO_2) составила около 0.5 нм/мин . Суммарное время травления поверхности составило 120 мин. (точки 0 – исходная поверхность, 1, 5, 15, 30, 60, 90, и 120 мин.).

Результаты и обсуждение

1. Фазовый состав НРС Fe-Co-Ni

Соответствующий температуре синтеза ($80 - 90^\circ \text{C}$) фазовый портрет НРП, построенный на основании рентгенодифракционных данных (рис. 1), су-

щественно отличается от известных фазовых диаграмм массивных сплавов – области ГЦК твердых растворов (богатых Ni) и ОЦК (богатых Fe) – уже существенно, соответственно двухфазная область сосуществования твердых растворов – шире.

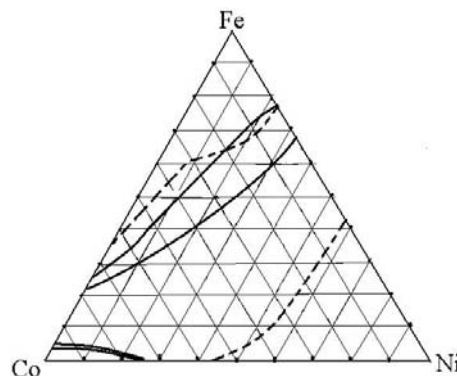


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Fe-Co-Ni при 500°C в сравнении с фазовым портретом НРП при 90°C (---)

Для получения фазового портрета было проведено разложение рефлексов по специально разработанной методике [3, с. 114]. Методом РФА установлено, что в области составов богатых никелем образуются твердые растворы металлов со структурой гранецентрированной кубической решетки (ГЦК), характерной для никеля. В области же богатой железом реализуется объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК), характерная для железа, в остальном концентрационном диапазоне реализуются две кристаллические решетки в различном соотношении (рис. 2).

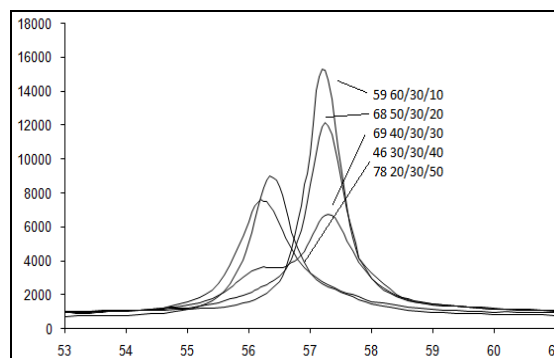


Рис. 2. Рентгенограммы для составов, фиксированных по содержанию кобальта (30 вес. %)

В области, богатой Co (более 60 масс %), фазовый состав НРП усложняется, также качественно отличающаяся от установленной для массивных сплавов – наблюдается сосуществование трех фаз – твердых растворов ГЦК, ОЦК и на основе гексагональной решетки кобальта.

В дополнительное доказательство формирования твердых растворов построена зависимость параметра решетки от состава (рис. 3), данная зависимость очень близка к линейной и по краям она выходит на параметры твердых растворов изученных ранее двухкомпонентных систем Fe-Ni и Co-Ni. При содержании Ni менее 50 % начинает проявляться вторая фаза –

ОЦК, так, для системы с 40 % Ni двухфазность регистрируется при содержании Co менее 40 %.

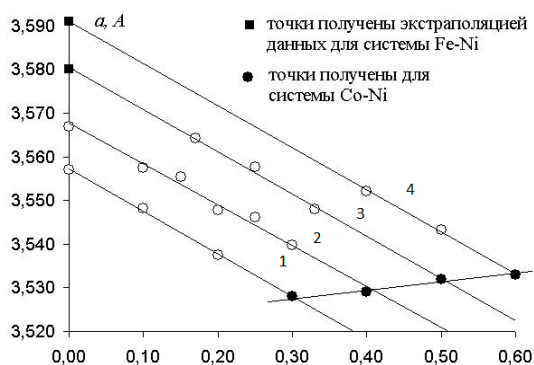


Рис. 3. Зависимости параметра ГЦК решетки от содержания Co при фиксированном содержании Ni (40, 50, 60 и 70 масс % – серии 1, 2, 3 и 4 соответственно)

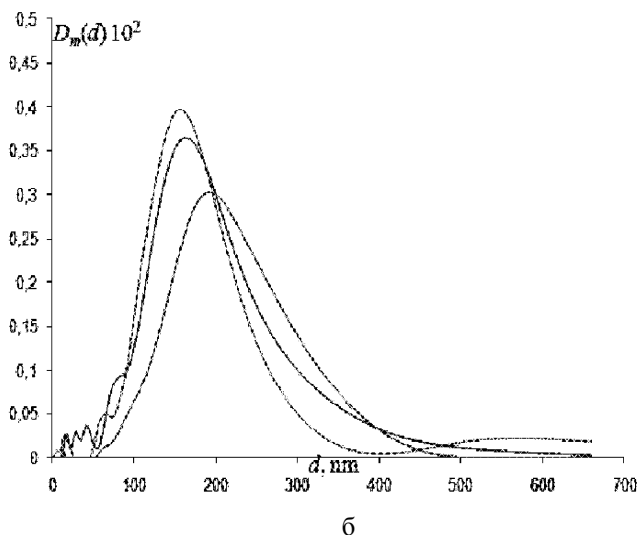
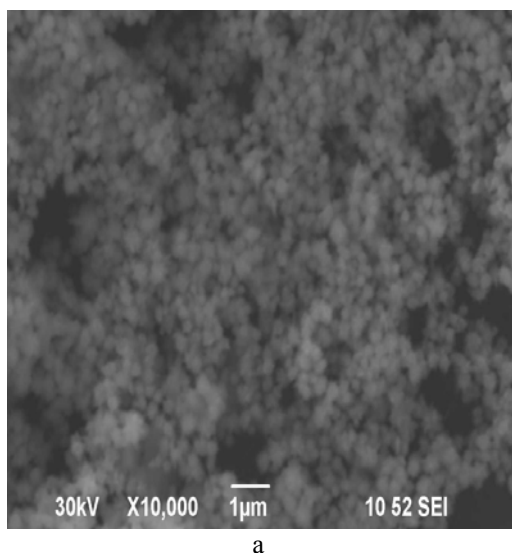


Рис. 4. Типичные микрофотографии нанопорошков Fe-Co-Ni (а), функции распределения неоднородностей по размерам (б)

Морфология частиц НРС характеризуется многоуровневой иерархией: наноразмерные кристаллиты формируют сферические агрегаты, устойчивые к ультразвуковой дезагрегации. Было отмечено, что в НРС Fe-Co-Ni при увеличении содержания кобальта в системе средний размер частиц увеличивается, а форма агломератов становится дендритоподобной.

3. Удельная поверхность НРС

Величины удельной поверхности порошков, измеренные по БЭТ и рассчитанные по МУР в приближении сферичности частиц, находятся в удовлетворительном согласовании, а характер зависимости $S_{уд}$ от состава НРС металлов, как и следовало ожидать, является антибатным зависимостью от состава размеров ОКР. Близость значений $S_{уд}$ (БЭТ) и $S_{уд}$ (МУР) свидетельствует о равнодоступности поверхности для физически сорбируемого азота.

2. Морфология и формо-размерные характеристики НРС Fe-Co-Ni

Согласно электронной микроскопии (рис. 4) порошки Fe-Co-Ni составлены из сфероподобных частиц субмикронных размеров, агломерированных в более крупные образования. Наночастицы склонны к агломерированию, т. к. обладают большой развитой поверхностью по отношению к объему частицы, это приводит к стремлению НРС сократить суммарную поверхностную энергию. Ввиду высокой склонности к агломерации определить распределение по размерам частиц затруднительно.

4. Содержание элементов в образце при травлении

Поверхность образца по данным РФЭС достаточно окислена, здесь металлы находятся в состоянии ионов, преимущественно в виде оксидов и гидроксидов. Примерно через 15 минут травления поверхности появляются пики со значением энергии связи, которые характерны для металлов. Но и после 120 минут травления в частицах наблюдается кислород, в РФЭС-спектрах кислорода, полученных для данного образца в зависимости от времени травления поверхности ионами аргона, наблюдается плечо со значением около 530 эВ, которое характерно для кислорода в составе оксидов никеля (в основном), железа и кобальта. Пик с энергией связи около 532 эВ можно приписать кислороду в составе гидроксидов тех же самых металлов, а также адсорбированному на поверхности образцу воды.

В результате впервые были получены рентгенографически чистые порошки системы Fe – Co – Ni, уста-

новлен фазовый состав ее, соответствующий температуре синтеза. Получены близкие к моноразмерным агрегаты, по форме близкие к сферической. При насыщении нанопорошков кобальтом наблюдается трансформация из сфероподобной формы в дендритообразную. Частицы

заданных составов моноформенны, размер их по данным электронной микроскопии и малоуглового рассеяния составляет примерно 200 – 300 нм, размеры слагающих их кристаллитов 10 – 20 нм.

Литература

1. Губин, С. П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров [и др.] // Успехи химии. – 2005. – Т. 74(6).
2. Захаров, Ю. А. // Некоторые свойства наноразмерных порошков систем железо-кобальт и железо-никель / Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов [и др.] // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3.
3. Захаров, Ю. А. Определение структурных параметров наноматериалов методом моделирования дифракционных рентгеновских максимумов / Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов [и др.] // Наноструктурированные материалы-2012: Россия-Украина-Беларусь. – 2012.

Информация об авторах:

Захаров Юрий Александрович – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, 8 (3842) 58-05-91, zaharov@kemsu.ru

Yury A. Zakharov – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Пугачёв Валерий Михайлович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 58-05-91, vm1707@mail.ru

Valery M. Pugachev – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Датий Ксения Алексеевна – аспирант, учебный мастер кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 580591, zaharov@kemsu.ru.

Kseniya A. Datiy – post-graduate student, master at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Додонов Вадим Георгиевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела КемГУ, 8 (3842) 58-05-91, 233191@mail.ru

Vadim G. Dodonov – Candidate of Physics and Mathematics, Senior Researcher at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Карпушкина Юлия Владимировна – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 580591, zaharov@kemsu.ru.

Yuliya V. Karpushkina – post-graduate student at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

УДК 537.311.1:541.182.023.4

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЫ Fe-Co

Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, А. Н. Попова, Г. А. Ростовцев, А. С. Богомяков

Fe-Co NANOSCALE SYSTEMS: STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES

Yu. A. Zakharov, V. M. Pugachev, A. N. Popova, G. A. Rostotvsev, A. S. Bogomyakov

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» по государственному контракту № 14.B37.21.0081.

В работе изложены полученные методами рентгеновской дифрактометрии результаты исследования фазового состава и структурных особенностей наноразмерных частиц системы Fe-Co, полученных жидкофазным восстановлением гидразингидратом и тетрагидроборатом смесей водных растворов солей. Магнитные характеристики наночастиц установлены методом СКВИД-магнитометрии. Изучены процессы формирования наноразмерных твердых растворов металлов в системе железо-кобальт, а также их магнитные свойства в зависимости от вида восстановителя, фазового и химического составов.

The features of synthesis and the properties of Fe-Co system nanosize powders obtained by reduction of Fe and Co water solutions of salt at 80-90 °C (i.e. at the conditions close to normal) are investigated by the methods of wide-angle X-ray diffraction, element analysis, electronic microscopy. The magnetic characteristics of the product are considered. Dependence of magnetic properties and chemical compound of products is determined.

Ключевые слова: наноразмерные порошки, система железо-кобальт, фазовый состав, магнитные наночастицы, морфология наночастиц.

Keywords: nanopowders, iron-cobalt system, phase structure, magnetic nanoparticles.

Влияние режимов получения химическими методами наноразмерных бикомпонентных систем (НБС) переходных металлов на их фазовые составы, морфологию частиц и свойства (в том числе магнитные) практически не изучено, несмотря на перспективность использования этих биметаллов в различных областях техники, ввиду ряда особенностей и уникальных свойств их по сравнению с «объемными» аналогами [1]. Так, частицы НБС Fe-Co обладают высокими магнитными характеристиками, что обуславливает их использование в системах записи и хранения информации, для диагностики сварных соединений, магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров, в медицине, биологии и для создания на их основе новых магнитных материалов [2].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния вида восстановителя (гидразин-гидрат (ГГ) и тетрагидроборат натрия (ТГБ)) на структурные и магнитные характеристики НБС железо-кобальт, получаемой восстановлением смесей водных растворов солей.

Сочетанием методов электронной микроскопии (JEOL JSM 6390), рентгеновской дифрактометрии, измерениями плотности, пористости и величины удельной поверхности порошков (по БЭТ) показано, что для НБС, полученной восстановлением ГГ (НБС-1), характерна трехуровневая организация частиц: кристаллиты (5 – 20 нм) – составленные из них компактные агрегаты (около 40 нм) – пористые агломераты (более 100 нм). Частицы НБС, восстановленные ТГБ (НБС-2), наноразмерные (единицы нм) и согласно данным дериватомасс-спектрометрии (Netzsch SIA 409 LUX) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр CPFC) содержат в качестве примесей бор и борокислые соединения. Однако, в результате достаточно сложных (обсуждаемых в работе) превращений при нагревании свыше 200°C образуются металлические фазы НБС (частицы размерами десятки нм), содержащие включения окислов и бора.

Установленный рентгенодифракционным методом (дифрактометры ДРОН-3 и Bruker D8 Advance) с расчетом параметров решетки нанокристаллических фаз и размеров кристаллитов, согласно методике [3, с. 148 – 155] фазовый портрет НБС-1 соответствует области $T_{эфф}$, характеризующей энергонасыщенность системы [2] (рис. 1).

В фазовой зоне ОЦК параметры решетки НБС-2 аналогичны (с тенденцией к небольшому занижению) установленным для НБС-1 и это позволяет считать, что бор не образует с НБС твердые растворы (внедрения).

Зависимость намагниченности насыщения (σ) НБС-1 от соотношения компонент и фазового состава

системы Fe-Co выражена заметно слабее по сравнению с аналогичной для массивных образцов. Однако, характер ее качественно подобен – наибольшие значения σ наблюдаются у монофазных ОЦК-составов с высоким соотношением компонент вблизи 1:1.

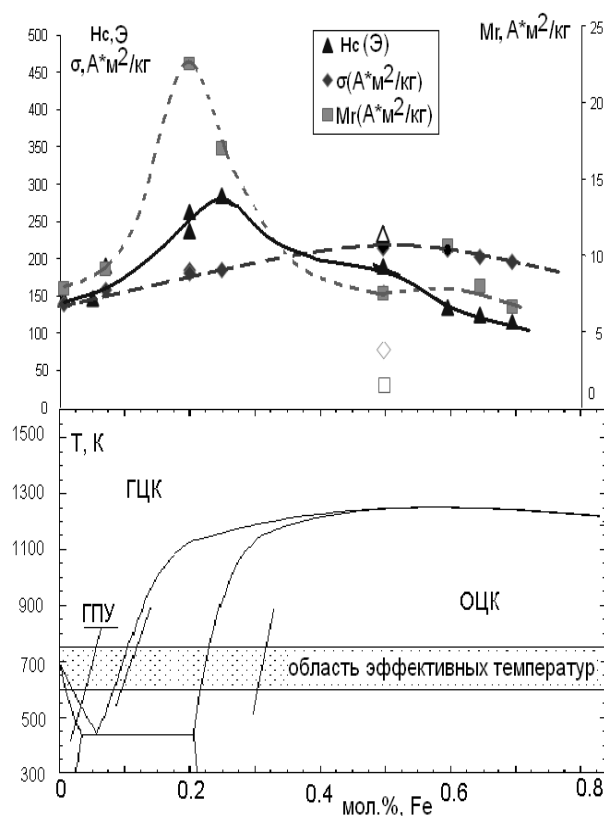


Рис. 1. Фазовый портрет наноразмерной системы FeCo в области $T_{эфф}$ и значения намагниченности насыщения (σ), коэрцитивной силы (H_c), остаточной намагниченности (M_r) при 5K $\Delta, \blacksquare, \blacklozenge$ — относятся к НБС-2

Так же как у макроразмерных систем в областях ОЦК- и ГЦК- твердых растворов НБС-1 величины коэрцитивной силы и остаточной намагниченности слабо зависят от химического состава; в целом монофазная система является умеренно магнитотвердой.

Влияние фазового состава на магнитные характеристики проявляются в существенном возрастании значений H_c и M_r в области двухфазности НБС Fe-Co. Эффект выражен сильнее, чем в массивных образцах, и связан, вероятно, с возрастанием в таких (нанодвухфазных) системах затруднений в ориентации магнитных доменов во внешнем поле. Как следствие этого составы становятся магнитотвердыми.

Ввиду различия размеров, морфология частиц и межфазовой организации НБС-1 и НБС-2 наблюдаются заметные отличия магнитных характеристик этих систем (рис. 1) – снижение у НБС-2 значений намагниченности насыщения и остаточной намагниченности.

Первое естественно связать с наличием в ферромагнитном Fe-Co диамагнитных включений бора; второе – с существенным уменьшением размеров кристаллитов (эффект суперпарамагнетизма).

Литература

1. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
2. Захаров Ю. А. // Синтез и свойства наноразмерных порошков металлов группы железа и их взаимных систем / Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, А. Н. Попова [и др.] // Перспективные материалы. – 2008. – № 6(1).
3. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – М.: Изд-во МГУ, 1976.

Информация об авторах:

Захаров Юрий Александрович – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, 8 (3842) 58-05-91, zaharov@kemsu.ru

Yury A. Zakharov – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Пугачёв Валерий Михайлович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 58-05-91, vm1707@mail.ru

Valery M. Pugachev – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Попова Анна Николаевна – кандидат химических наук, ведущий инженер кафедры ХТТ КемГУ, старший научный сотрудник Кемеровского научного центра СО РАН, 8(3842) 580591, zaharov@kemsu.ru.

Anna N. Popova – Candidate of Chemistry, Chief Engineer at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Ростовцев Геннадий Александрович – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ.

Gennadi A. Rostovtsev – postgraduate the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Богомяков Антон Сергеевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник института «Международный томографический центр» СО РАН (г. Новосибирск), (8383) 3331945, itc@tomo.nsc.ru.

Anton S. Bogomyakov – Candidate of Chemistry, Leading Researcher at International Tomography Center of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk.

УДК 542.943'7

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИТА НАТРИЯ

А. Б. Кадырова, А. Г. Маркабаева, Ж. Т. Ешова, Ж. К. Каирбеков, Д. Н. Акбаева

STUDY OF HUMIC ACIDS CATALYTIC PROPERTIES IN REACTIONS OF SODIUM SULFITE LIQUID-PHASE OXIDATION

A. B. Kadyrova, A. G. Markabaeva, Zh. T. Eshova, Zh. K. Kairbekov, D. N. Akbayeva

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

Предметом исследования является модельная реакция окисления сульфита натрия до сульфата натрия кислородом в мягких условиях ($T = 30-60^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 1$ атм) в водных средах в присутствии хлоридов меди(II) и железа(III), модифицированных гумусовыми кислотами. Целью работы является разработка новых эффективных гомогенных катализаторов жидкофазного окисления сульфита натрия в водной среде для очистки отходящих газов от диоксида серы. Методами кинетики, волюмометрии, редокс-потенциометрии, ИК-спектроскопии, гравиметрии исследованы кинетика, механизм, промежуточные и конечные продукты, определены оптимальные условия, кинетические и активационные параметры реакции жидкофазного окисления Na_2SO_3 кислородом в водных средах. Изучено влияние концентраций реагентов (хлорной меди, хлорного железа, гумусовой кислоты, жёлтого фосфора) и температуры на скорость реакций. Обнаружена каталитическая активность хлоридов меди

и железа на скорость окисления сульфита натрия кислородом в водных растворах до сульфата натрия. Оптимальные условия реакции и хороший выход сульфата натрия достигаются при 60°С при мольном соотношении реагентов $[\text{FeCl}_3]:[\text{Na}_2\text{SO}_3] = (0,1:1,0)$ и $[\text{CuCl}_2]:[\text{Na}_2\text{SO}_3]:[\text{HГум}] = (0,129:1,0:0,005)$. Рассчитаны кинетические и активационные параметры и установлено, что изученные процессы протекают по окислительно-восстановительному механизму и состоят из двух ключевых стадий: восстановления Cu(II) и Fe(III) сульфитом натрия до Cu(0) и Fe(I) с образованием сульфата натрия и окисления Cu(I) до Cu(II) , Fe(II) до Fe(III) кислородом. Результаты исследования могут служить основой для разработки эффективных каталитических систем для очистки отходящих газов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности от диоксида серы. Таким образом, установлено, что в мягких условиях ($T = 30 - 60^\circ\text{C}$ $P_{\text{O}_2} = 0 - 1$ атм) сульфит натрия эффективно окисляется кислородом в водных растворах хлоридов меди(II) и железа(III) до сульфата натрия с высокими выходами (90 – 100 %).

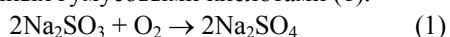
The paper focuses at researching the model reaction of sodium sulfite oxidation in soft conditions ($T = 30 - 60^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 1$ atm) in water solutions in the presence of copper (II) and iron (III) chlorides modified by humic acids to give sodium sulfate oxygen. The purpose of the research is developing new effective homogeneous catalysts of sodium sulfite liquid-phase oxidation in water solutions for purification of flue gases from sulfur dioxide. Using the methods of kinetics, volumetric, redox-potentiometry, IR-spectroscopy, gravimetry the kinetics, mechanism, intermediate and final products, optimum conditions, kinetic and activation parameters of the reaction of Na_2SO_3 liquid-phase oxidation in water solutions have been defined. Influence of the concentration of reagents (chloric copper, chloric iron, humic acid, yellow phosphorus) and temperature on the speed of reactions was studied. Catalytic effect of copper and iron chlorides on the speed of sodium sulfite oxidation with oxygen in water solutions to get sodium sulfate was found. Optimum conditions for reaction and good exit of sulfate of sodium are reached at 60°С at the molar ratio of reagents $[\text{FeCl}_3]:[\text{Na}_2\text{SO}_3] = (0,1:1,0)$ and $[\text{CuCl}_2]:[\text{Na}_2\text{SO}_3]:[\text{HHum}] = (0,129:1,0:0,005)$. Kinetic and activation parameters were calculated. The studied processes proceeds were found to follow the oxidation-reduction mechanism and to consist of two key stages: Cu(II) and Fe(III) reduction with sodium sulfite to Cu(0) and Fe(I) with formation of sodium sulfate and Cu(I) oxidation to Cu(II) with Fe(II) oxidation to Fe(III) with oxygen. The results of the research can form a basis for developing effective catalytic systems for purification of flue gases from sulfur dioxide in the oil-processing and petrochemical industry. Thus, sodium sulfite was found to be effectively oxidized with oxygen in soft conditions ($T = 30 - 60^\circ\text{C}$ $P_{\text{O}_2} = 0-1$ atm) in water solutions of copper(II) and iron(III) chlorides to sodium sulfate with high yields (90 – 100 %).

Ключевые слова: сульфит натрия, хлориды меди и железа, гумусовая кислота.

Keywords: sodium sulfite, copper and iron chlorides, humic acid.

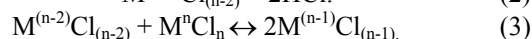
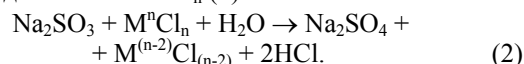
Диоксид серы входит в состав многих промышленных отходов. Реакция окисления SO_2 в SO_3 используется для получения H_2SO_4 и очистки отходящих газов от SO_2 [1]. Без катализаторов реакция окисления SO_2 в SO_3 кислородом не протекает, так как запрещена по спине и симметрии. В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности диоксид серы является характерным кислым веществом, который наряду с диоксидом углерода, сероводорода и оксидов азота, выбрасывается в атмосферу. Несмотря на то, что на сегодняшний момент известен ряд гетерогенно-каталитических методов окисления SO_2 и SO_3 [2; 3], данная реакция в присутствии гомогенных каталитических систем остаётся всё ещё практически малоизученной. Для этой цели нами впервые в качестве иммобилизаторов использованы гумусовые кислоты, выделенные экстракцией из бурого угля казахстанского месторождения Ой-Карагай.

В данной работе приводятся результаты по исследованию модельной реакции окисления сульфита натрия до сульфата кислородом при 30 – 60°С и $P_{\text{O}_2} = 1$ атм в водных средах в присутствии гомогенных катализаторов на основе хлоридов меди(II) и железа(III), модифицированных гумусовыми кислотами (1).

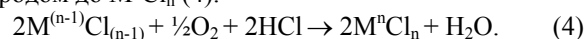


Процессы окисления Na_2SO_3 кислородом в водных растворах хлоридов меди и железа M^nCl_n ($\text{M} = \text{Cu}$, $n = 2$; $\text{M} = \text{Fe}$, $n = 3$) протекают через ключевые реакции восстановления M^nCl_n (Cu(II) , Fe(III)) сульфитом

натрия до сульфата (2) и окисления $\text{M}^{(n-2)}\text{Cl}_{(n-2)}$ (Cu , FeCl) соединениями M^nCl_n (3).



Образующиеся $\text{M}^{(n-1)}\text{Cl}_{(n-1)}$ быстро окисляются кислородом до M^nCl_n (4).



В результате протекания стадий (3, 4) компоненты CuCl_2 и FeCl_3 возвращаются в каталитический цикл. Из этих стадий следует, что сульфит натрия непосредственно с кислородом не взаимодействует. Роль окислителя сульфита натрия в стадии (2) выполняют комплексы Cu(II) и Fe(III) , являющиеся эффективными акцепторами электронов.

Материалы и методы

Кинетику реакции изучали волнометрическим методом по поглощению кислорода на термостатированной установке с интенсивно встряхиваемым реактором непроточным стеклянным безградиентным реактором типа «каталитическая утка», снабженным потенциометрическим устройством и соединенным с газометрической бюреткой. Потенциал каталитического раствора измеряли при помощи устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом в качестве электролитического ключа. Хлориды $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SO_3 использовали марки «х. ч.» и вводили в реакцию без предварительной осушки. Гумусовые кислоты выделяли из угля Ой-

Карагайского месторождения экстракцией 0,1 % водным раствором NaOH. Концентрацию гумусовых кислот в Na-форме определяли потенциометрическим титрованием 0,1 М водным раствором HCl по известной методике [4]. Выделенную смесь гумусовых кислот анализировали на спектрометре Фурье ИК-спектрометр Spectrum 65 в диапазоне 4000 – 450 см⁻¹. Жидкие образцы (водные) снимали в кювете из CaF₂, а твердые в таблетках с KBr и идентифицировали по полосам поглощения групп О-Н (фенолы) (2500 – 3200 см⁻¹) и С=О (карбоновые кислоты) (1700 см⁻¹).

Эксперименты проводили по следующей методике. В реактор объемом 150 мл заливали 10 мл дистиллированной воды, засыпали навеску катализатора (CuCl₂·2H₂O, FeX₃·6H₂O) и продували 100% кислородом. Нагревали реактор и бюретку до температуры опыта, пока катализатор не растворится полностью и измеряли начальный редокс-потенциал раствора. Затем в токе кислорода вносили водный раствор гумусовых кислот и сульфит натрия и включали электродомотор. В течение опыта непрерывно замеряли объем поглощенного кислорода и значение потенциала в реакционном растворе, определяемое соотношением пары Cu(II)/Cu(I), Fe(III)/Fe(II) (φ, В), и замеряемое погруженным в раствор платиновым электродом относительно каломельного полуэлемента с помощью потенциометра рН-340, и затем пересчитывали по водородной шкале. Температуру поддерживали с точностью ±0,5°С с помощью термостата U-8. Когда скорость поглощения кислорода из бюретки падала ниже 0,1 мл/мин, реакцию считали законченной, рас-

твор из реактора сливали и проводили гравиметрический анализ на количественное содержание сульфата натрия.

В ходе опыта измеряли скорость поглощения O₂ реакционным раствором W_{O2} (моль·л⁻¹·мин⁻¹), количество поглощенного кислорода Q (моль·л⁻¹) и редокс-потенциал каталитического раствора φ (В) в момент времени τ (мин). По экспериментальным данным зависимости φ, W_{O2} от времени τ строили потенциометрические (φ-τ) и кинетические (W_{O2}-τ) кривые, а конверсионные (W_{O2}-Q) кривые также по данным зависимости скорости поглощения кислорода от количества прореагировавшего кислорода. Количественный анализ сульфита натрия определяли гравиметрическим методом [4].

Результаты и обсуждение

Установлено, что сульфит натрия быстро окисляется O₂ при 30 – 60°С в водных растворах в присутствии хлоридов меди(II) CuCl₂ и железа(III) FeCl₃ с образованием сульфата натрия (90 – 100 %) (1). Скорость реакции окисления Na₂SO₃ кислородом и выход сульфата натрия растут с увеличением температуры и концентрации Cu(II), Fe(III). На окисление одного моля Na₂SO₃ расходуется 0,5 молей кислорода, что соответствует стехиометрии реакции (1). Условия реакции и выходы продуктов окисления сульфита натрия кислородом в водных растворах CuCl₂ и FeCl₃ представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Окисление Na₂SO₃ кислородом в водных растворах CuCl₂

Состав раствора, моль/л				T, °C	W _{макс} ·10 ² , моль/(л·мин)
[CuCl ₂ ·2H ₂ O]	[Na ₂ SO ₃]	[H ₂ O]	[NaГум]		
Варьирование температуры					
0,053	0,41	56	-	30	0,50
0,053	0,41	56	-	40	0,56
0,053	0,41	56	-	50	0,70
0,053	0,41	56	-	60	0,93
Варьирование концентрации катализатора					
0,053	0,41	56	-	60	0,55
0,110	0,41	56	-	60	0,93
0,210	0,41	56	-	60	1,04
0,410	0,41	56	-	60	2,44
Варьирование концентрации фульво-кислоты, выделенной из угля Ой-Карагайского месторождения					
0,053	0,41	52	0,0010	60	1,16
0,053	0,41	51	0,0015	60	1,62
0,053	0,41	50	0,0020	60	1,74
0,053	0,41	44	0,0040	60	1,74
0,053	0,41	38	0,0060	60	1,74

Таблица 2

Окисление Na_2SO_3 кислородом в водных растворах FeCl_3

Состав раствора, моль/л				$T^{\circ}C$	$W_{\text{макс}} \cdot 10^2$, моль/(л·мин)
$[FeCl_3 \cdot 6H_2O]$	$[Na_2SO_3]$	$[H_2O]$	$[NaГум]$		
Варьирование температуры					
0,04	0,41	56	-	30	3,56
0,04	0,41	56	-	40	5,04
0,04	0,41	56	-	50	5,68
0,04	0,41	56	-	60	6,38
Варьирование концентрации катализатора					
0,04	0,41	56	-	60	6,38
0,05	0,41	56	-	60	6,03
0,20	0,41	56	-	60	3,25
0.40	0.41	56	-	60	0.29

В отсутствие катализаторов CuCl_2 и FeCl_3 реакция окисления сульфита натрия кислородом протекает очень медленно и поглощение кислорода водным раствором сульфита натрия не наблюдается. Повышение концентрации CuCl_2 с 0,053 до 0,41 моль/л приводит к повышению скорости поглощения кислорода почти в 2,5 раза (рисунок 1а). Количество поглощенного кислорода не зависит от $[\text{CuCl}_2]$ и соответствует стехиометрии. Порядок реакции, найденный из зависимости $\lg W_{\text{макс}}$ от $\lg [\text{CuCl}_2]$, близок к первому. Внесение навески Na_2SO_3 в зеленый водный раствор CuCl_2 в атмосфере O_2 сопровождается смещением редокс-потенциала пары Cu(II)/Cu(0) (φ_{Cu}) в катодную сторо-

ну от 0,4 до 0,2 В в течение 2 – 5 минут, изменением исходного зеленого цвета раствора, образованием сначала коричневого осадка и началом поглощения O_2 (рисунок 1б). По мере поглощения кислорода потенциал φ_{Cu} постепенно сдвигается в анодную область, цвет раствора возвращается к исходному зеленому. В случае повышения концентрации FeCl_3 с 0,04 до 0,4 моль/л величина $W_{\text{макс}}$ уменьшается с 6,38 до 0,29 моль/(л·мин) (таблица 2). Следует отметить, что $W_{\text{макс}}$ поглощения O_2 в присутствии FeCl_3 в 3 раза выше, чем в присутствии хлорной меди.

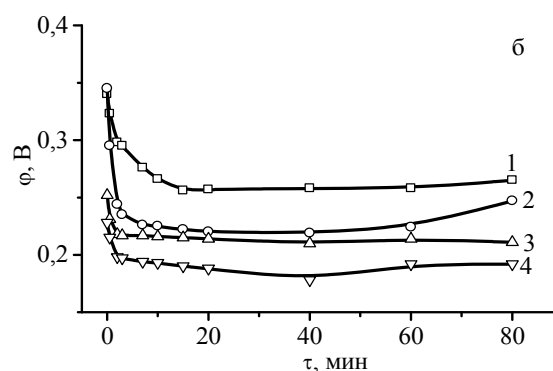
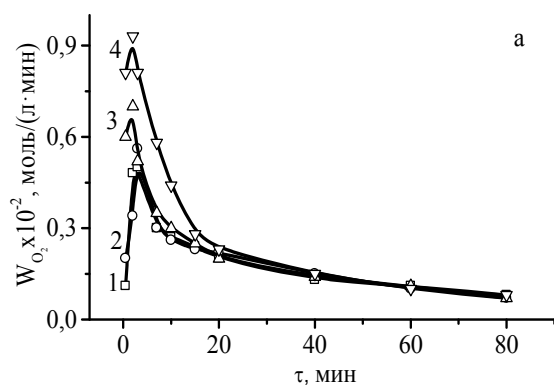


Рис. 1. Кинетические (а) и потенциометрические (б) кривые окисления Na_2SO_3 кислородом в водной среде в присутствии хлорида меди (II). Условия реакции, моль/л: $[\text{CuCl}_2]$ 0,053; $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$ 0,41; $[\text{H}_2\text{O}]$ 56; P_{O_2} 1 атм; $T^\circ \text{C}$: 1 – 30; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60

Конверсионные и кинетические кривые имеют экстремальный характер для систем с CuCl_2 , а для систем с FeCl_3 они имеют ниспадающий вид. Скорость реакции, незначительная в начале опыта, быстро увеличивается и достигает точки максимума, затем постепенно падает до нуля. Экстремальный характер кинетических и конверсионных кривых симбатен смещению φ_{Cu} на потенциометрических кривых. Потенциометрические кривые каталитического окисле-

ния Na_2SO_3 кислородом проходят через минимум, симбатный начальному участку кинетической кривой поглощения. Установлены первые порядки по концентрации реагентов и катализатора. Увеличение температуры в интервале 30 – 60 °C положительно сказывается на скорости реакции (1) и выходе целевого продукта (таблицы 1, 2). Максимальная скорость поглощения кислорода наблюдается при 60 °C.

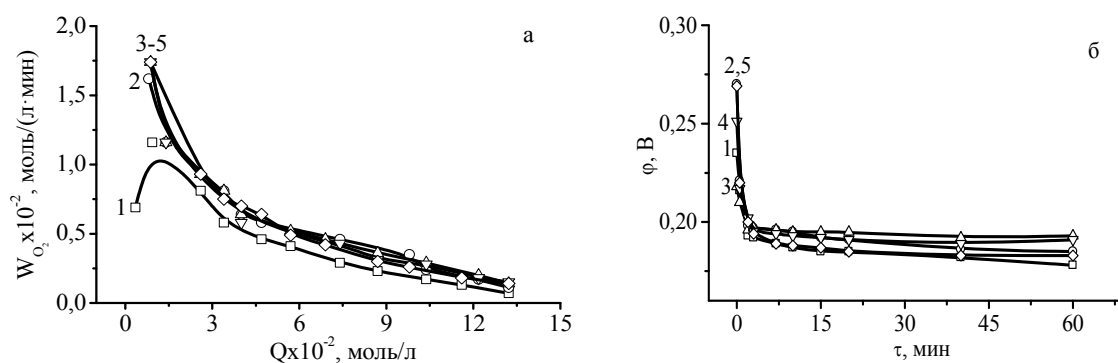


Рис. 2. Конверсионные (а) и потенциметрические (б) кривые окисления Na_2SO_3 кислородом в водной среде в присутствии хлорида меди (II) и гумусовой кислоты, выделенной из угля Ой-Карагайского месторождения. Условия реакции, моль/л: $[\text{CuCl}_2]$ 0,053; $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$ 0,41; $[\text{H}_2\text{O}]$ 38-52; 60°C ; P_{O_2} 1 атм; $[\text{NaГум}]$: 1 – 0,001; 2 – 0,0015; 3 – 0,002; 4 – 0,004; 5 – 0,006

Скорость каталитической реакции (1) в присутствии CuCl_2 определяется соотношением скоростей стадий (2 – 4) и характеризуется наличием максимума на кинетических и конверсионных кривых. Как видно из потенциметрических кривых процесса, редокс-потенциал раствора смещается в катодную сторону мгновенно, что свидетельствует о высокой скорости восстановления Cu(II) до Cu(0) . Скорость суммарного каталитического процесса (1) определяется скоростью самой медленной реакции и характеризуется наличием максимума на кривых поглощения кислорода. На восходящих участках превалирует реакция восстановления иона металла ($W_{\text{в}}$), что вызывает катодное смещение редокс-потенциала, на ниспадающих – окисление ($W_{\text{ок}}$) восстановленной формы металла, сопровождающееся анодным смещением потенциала системы. В точке максимума скорости реакций равны: $W_{\text{max}} = W_{\text{в}} = W_{\text{ок}}$.

Концентрации гумусовых кислот, выделенных из бурого угля Ой-Карагайского месторождения, варьировали в интервале от 0,001 до 0,006 моль/л. При увеличении концентрации гумусовой кислоты в систему $\text{CuCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ скорость поглощения кислорода растёт и при увеличении концентрации гумусовой кислоты до 0,002 моль/л она перестаёт меняться (таблица 1, рис. 2). Конверсионные и кинетические кривые после добавки NaГум имеют ниспадающий вид и скорость поглощения кислорода W_{max} повышается в 3 раза. Это свидетельствует о том, что добавка гумусовой кислоты ускоряет стадию восстановления ионов меди(II) сульфитом натрия. Добавка гумусовых кислот в систему $\text{FeCl}_3\text{-Na}_2\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ приводит к резкому снижению скорости поглощения кислорода каталитическим раствором почти в 4 – 6 раз. Данное обстоятельство можно объяснить с закомплексованностью ионов Fe(III) , ответственных за катализ, гумусовыми кислотами за счёт функциональных групп $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$.

Увеличение температуры в интервале $40 - 60^\circ\text{C}$ положительно сказывается на скорости реакции (1) в случае хлорной меди и максимальная скорость реак-

ции наблюдается при 60°C (таблица 1), а в случае хлорного железа величина W_{max} проходит через максимум. Анализ экспериментальных данных показал, что за окисление сульфита натрия ответственны CuCl_2 и FeCl_3 .

Кинетические закономерности окисления сульфита натрия кислородом в водных растворах катализаторов M^nCl_n хорошо описываются уравнением (5), полученным методом стационарных концентраций [5]:

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_{\text{в}}k_{\text{ок}}[\text{Na}_2\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}][\text{M}^n\text{Cl}_n]_{\Sigma}[\text{O}_2]}{k_{\text{ок}}[\text{O}_2] + k_{\text{в}}[\text{Na}_2\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]}, \quad (5)$$

где $k_{\text{в}}$ и $k_{\text{ок}}$ – константы ключевых реакций (2 – 4); $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{M}^n\text{Cl}_n]$, $[\text{O}_2]$ – концентрации соответствующих реагентов, моль/л.

Кинетические закономерности окисления сульфита натрия в присутствии в присутствии комплексов CuCl_2 и FeCl_3 и изменении концентрации компонентов каталитического раствора в интервале:

$[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,41$; $[\text{CuCl}_2] = 0,053 - 0,41$;

$[\text{FeCl}_3] = 0,01 - 0,05$; $[\text{H}_2\text{O}] = 38 - 56$;

$[\text{NaГум}] = 0,001 - 0,006$;

$[\text{O}_2] = 4,46 \cdot 10^{-2}$ моль/л достаточно хорошо описываются уравнением (5).

Графическим решением уравнения (5) были вычислены значения $k_{\text{в}}$ и $k_{\text{ок}}$. Из данных по влиянию температуры на скорость поглощения кислорода в координатах Аррениуса $\lg k - 1/T$ рассчитаны значения энергии ($E^{\#}$) и энтропии активации ($\Delta S^{\#}$). Вычисленные кинетические и активационные параметры ключевых стадий каталитического окисления Na_2SO_3 кислородом в водных растворах CuCl_2 и FeCl_3 в отсутствии и присутствии гумусовых кислот при 60°C приведены в таблице 3.

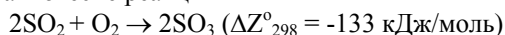
Таблица 3

**Кинетические и активационные параметры жидкофазного окисления сульфита натрия
в водных растворах CuCl_2 и FeCl_3 при 60°C**

Параметр	Каталитический раствор			
	$\text{H}_2\text{O}-\text{CuCl}_2$	$\text{H}_2\text{O}-\text{HГум}-\text{CuCl}_2$	$\text{H}_2\text{O}-\text{FeCl}_3$	$\text{H}_2\text{O}-\text{HГум}-\text{FeCl}_3$
k_v , л ² /(моль ² ·мин)	$1,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^2$
$k_{ок}$, л/(моль·мин)	$1,1 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^5$	$0,6 \cdot 10^5$
$E^\ddagger$, кДж/моль	8,6	5,9	13,6	25,9
$\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К	-166,4	-161,2	-148,0	-161,8

Из таблицы 1 видно, что k_v в случае катализаторов CuCl_2 и FeCl_3 близки между собой и больше $k_{ок}$ на 2 порядка. Это свидетельствует о том, что реакция восстановления $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_n$ сульфитом натрия до сульфата (2) протекает намного быстрее, чем реакция окисления $\text{M}^{(\text{n}-2)}\text{Cl}_{(\text{n}-2)}$ (Cu , FeCl) соединениями $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_n$ (3), что подтверждается кинетическими исследованиями. Рассчитанные значения энергии активации $E^\ddagger$ для CuCl_2 уменьшаются в 1,5 раза при добавлении в раствор гумусовой кислоты, а для FeCl_3 она увеличивается в 2 раза. Отрицательные значения энтропии активации стадии восстановления $\Delta S^\ddagger$ свидетельствуют о координационном механизме окисления сульфита натрия кислородом в водных растворах CuCl_2 и FeCl_3 .

Реакция окисления SO_2 в SO_3 используется для получения H_2SO_4 и очистки отходящих газов от SO_2 [1]. Равновесие реакции



при нормальных температурах сдвинуто вправо. При 700°С преобладает обратный процесс, поэтому кинетические уравнения высокотемпературных процессов всегда учитывают вклады прямой и обратной реакций.

Если реакция окисления SO_2 в SO_3 диоксидом не протекает без катализаторов, так как запрещена по спину и по симметрии, то при координации O_2 с d-металлами снимается запрет по спину и симметрии. Координированная O_2 легко реагирует с SO_2 . Особые свойства SO_2 обусловлены тем, что у нее две ВЗМО,

сосредоточенные на S- и O-атомах. ВЗМО, локализованная на O-атоме, предпочитает зарядное, а на S-атоме – орбитальное сочетание. НСМО находится у S-атома и предпочитает умеренно орбитальное связывание. При окислении SO_2 в SO_3 валентность S-атома возрастает от 4 до 6. Поэтому в переходном комплексе стадии окисления S-атом сам реагирует с двумя другими атомами, а O-атом не принимает участия в процессе. От природы и заряда атома металла зависит электрофильность S-атома SO_2 , требующаяся для эффективного взаимодействия с нуклеофильным O-атомом. При координации SO_2 с орбитальными металлами за счет повышенного вклада π -дативной компоненты увеличивается нуклеофильность S-атома, препятствующая атаке O-атома. При адсорбции SO_2 на оксидах благодаря усиленному σ -донорно-акцепторному переносу электронов возрастают нужные для реакции с O-атомом акцепторные параметры S-атома.

Таким образом, изучены влияние температуры и концентрации компонентов каталитического раствора на скорость образования и выход сульфата натрия, кинетика и ключевые стадии, найдены оптимальные условия протекания жидкофазного окисления сульфита натрия. Установлено положительное влияние гумусовых кислот для систем с хлорной медью, температуры и катализатора на скорость каталитического окисления сульфита натрия. Выход сульфата натрия составил 90 – 100 %.

Литература

1. Дорфман, Я. А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления / Я. А. Дорфман. – Алматы: Наука, 1984. – 352 с.
2. Страус, В. Промышленная очистка газов / В. Страус. – М.: Химия, 1981. – 616 с.
3. Белов, П. С. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа / П. С. Белов, И. А. Голубева, С. А. Низова. – М.: Химия, 1984. – 256 с.
4. Злобина, Е. В. Задания и методические указания для лабораторных занятий по аналитической химии: уч.-метод. пособие / Е. В. Злобина, Н. Д. Долгова. – Алматы: Қазақ университеті, 2010. – 114 с.
5. Moelwyn-Hughes, E. A. The chemical statics and kinetics on solutions / E. A. Moelwyn-Hughes. – NY: Academic Press, 1971. – 470 p.

Информация об авторах:

Кадырова Аякоз Бактыгаликызы – бакалавр факультета химии и химической технологии, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-775-706-85-86, ayok.92@mail.ru.

Ауакоз В. Кадыева – Bachelor's Degree student at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

Маркабаева Айдаана Галимжановна – бакалавр факультета химии и химической технологии, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-775-615-97-01, 8-777-872-72-50, aidoka_markabaeva@mail.ru.

Aidana G. Markabaeva – Bachelor's Degree student at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

Ешова Жаняна Турлухановна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-701-654-24-76, zh_yeshova@mail.ru.

Zhaniya T. Eshova – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

Каирбеков Жаксынтай Каирбекович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-701-158-44-00, Zhaxyntay.Kairbekov@kaznu.kz.

Zhaksyntay K. Kairbekov – Doctor of Chemistry, Professor at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

Акбаева Дина Наурызбаевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-700-458-59-65, 8-778-601-18-01, dnakbayeva@inbox.ru.

Dina N. Akbaeva – Doctor of Chemistry, Professor at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

УДК 544.77

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСТВОРАХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА

А. С. Лузгарев, Т. Б. Ткаченко, А. А. Мороз, С. В. Лузгарев

PRODUCTION OF CARBON MATERIALS DISPERSIONS IN POLYDIMETHYLSILOXANE RUBBER SOLUTIONS

A. S. Luzgarev, T. B. Tkachenko, A. A. Moroz, S. V. Luzgarev

Исследование выполнено на кафедре органической химии ФГБОУ ВПО Кемеровского государственного университета в Лаборатории синтеза углеродных наноматериалов из углехимического сырья ИУХМ СО РАН.

Изучена возможность получения устойчивых дисперсий углеродных материалов в органических растворителях (бензол, толуол) и растворах полидиметилсилоксанового каучука СКТ с помощью методов механической и ультразвуковой диспергации. Наиболее стабильные однородные дисперсии получены в растворе подиметилсилоксанового каучука с использованием погружного ультразвукового диспергатора. Полученные дисперсии в растворителях используются для химической функционализации, а дисперсии в растворе СКТ – для получения модифицированных полидиметилсилоксановых плёнок.

The possibility of obtaining stable dispersions of carbon materials in organic solvents (benzene, toluene) and solutions of HRSR polydimethylsiloxane rubber with methods of mechanical and ultrasonic dispersion was studied. Stable uniform dispersion was received in solution of polydimethylsiloxane rubber using submersible ultrasonic disperser. The resulting dispersions in solvents are used for chemical functionalization, while dispersion in the HRS solution is used in production of modified polydimethylsiloxane films.

Ключевые слова: полидиметилсилоксановый каучук, КЕМ-3, ПУМ, дисперсия, ультразвук.

Keywords: polydimethylsiloxane rubber, KEM-3, PCM, dispersion, ultrasound.

Одним из перспективных направлений в науке в настоящее время является получение композитов на основе полимеров наполненных углеродными наноматериалами (УНМ), такими как нанотрубки, фибриллы, нанопластины, нановолокна и др. (рис. 1). При введении даже небольших количеств таких наполни-

телей меняются свойства полимеров: улучшаются механические свойства, химическая стойкость, увеличиваются электропроводность и теплопроводность и др.

Необходимыми условиями для создания полимерных нанокомпозитов (ПН) является малый размер и

максимально однородное распределение частиц УНМ в полимерной матрице.

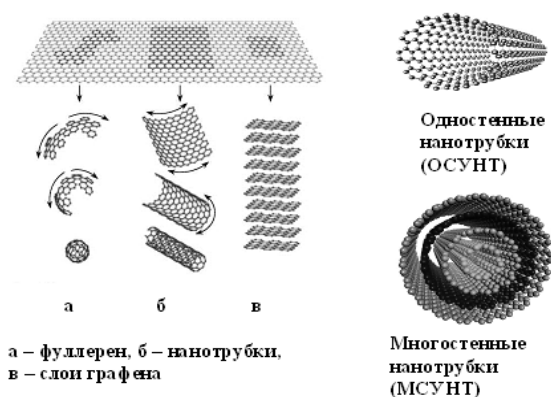


Рис. 1. Виды углеродных наноматериалов

Однако, склонность УНМ к агрегации препятствует получению устойчивых дисперсий в воде и органических средах, включая полимеры. Поэтому ведется интенсивный поиск эффективных методов, приводящих к облегчению дезагрегации. К этим методам относятся химическое модифицирование УНМ низкомолекулярными соединениями и полимерами с образованием ковалентных связей между молекулами модификатора и нанотрубкой, а также нековалентное модифицирование поверхностно-активными веществами (ПАВ) как низкомолекулярной, так и полимерной природы. Независимо от метода модифицирования УНМ и природы модификатора эксперименты с углеродными материалами проводят по большей части с использованием ультразвуковой обработки реакционной смеси, вследствие которой интенсифицируются процессы дезагрегации углеродных материалов и формируются дефекты на их поверхности. Это, в свою очередь, способствует повышению их химической активности [1].

Для проведения ультразвуковой обработки используют ультразвуковые ванны, погружные и проточные ультразвуковые (УЗ) диспергаторы, а также одновременно с ультразвуком используют высокочастотные механические диспергаторы.

В настоящее время созданы нанокомпозиты на основе различных полимеров (полистирол, полиэтилен, полиметилметакрилат и т. д.), разработано много способов их получения. Интересным, но малоизученным направлением в этой области является создание полимерных нанокомпозитных материалов на основе кремнийорганических полимеров, которые отличаются высокой радиационной, химической, термической стойкостью, электрической прочностью, биологической инертностью и совместимостью, высокой газопроницаемостью, благодаря которым они применяются в аэрокосмической промышленности, электроэнергетике, микроэлектронике, машиностроении, медицине и др. Однако невысокие механические характеристики ограничивают их применение [2]. Используя УНМ в качестве наполнителей таких полиме-

ров, можно создать новые ПН с улучшенными характеристиками.

Целью исследований являлось изучение возможности получения устойчивых дисперсий углеродных материалов в органических растворителях и растворе высокомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука СКТ (ПДМС) производства Казанского завода синтетических каучуков.

Для получения дисперсий были использованы толуол и бензол, выбор которых обусловлен хорошей растворимостью ПДМС в данных растворителях, а также возможностью проведения в них химической модификации дисперсий углеродных материалов.

Образцы углеродных материалов под марками ПУМ и КЕМ-3 были предоставлены Лабораторией высокотемпературных процессов химии углеродных материалов и угля Института Углекислоты и Химического Материаловедения СО РАН.

Получение дисперсий в растворе ПДМС (концентрация 0,01 и 0,05 % углеродных материалов от веса ПДМС) проводилось в две стадии. На первой стадии углеродные материалы были диспергированы в органических растворителях с использованием ряда методов:

1) высокоскоростного электромеханического диспергатора МРВ-309 при 14000 об/мин в 7 этапов по 5 минут каждый с перерывом между этапами 5–10 мин (для остывания дисперсии и дисперсионной камеры);

2) УЗ-ванны УМ-4 (25 кГц) в мерной колбе в течение 1 часа;

3) погружного УЗ-диспергатора ИЛ100-6/1 (22 кГц) в стеклянном стаканчике поэтапно – по 5–10 мин, с перерывом для добавления толуола взамен испарившегося. Общее время диспергации – 1 час.

На второй стадии к получившимся дисперсиям добавляли ПДМС. Растворение проводили при перемешивании с использованием диспергатора МРВ-309 на минимальных оборотах.

Для исследования равномерности распределения и размеров частиц углеродных материалов был использован метод оптической микроскопии. Тонкослойные образцы для исследования были получены путем нанесения капли дисперсии углеродных материалов в растворе ПДМС на предметное стекло с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре. Микрофотографии дисперсий были получены с использованием микроскопов МСП-2, поляризационно-интерференционного микроскопа «Biolog» и цифровой фотокамеры. Размеры частиц рассчитывались по шкале в поле зрения микроскопа МСП-2 и с использованием компьютерной обработки цифровых фотографий.

Исследованиями показано, что размеры частиц зависят от способа диспергации (рис. 2). Наименьшие максимальные размеры частиц (30–40 мкм) достигаются при использовании погружного УЗ-диспергатора. При проведении диспергирования в УЗ-ванне в случае КЕМ-3 получаются более крупные частицы – 80–100 мкм, а ПУМ диспергировать данным способом не удастся. Применение высокоскоростного электромеханического диспергатора не позволяет получить высокой степени диспергации – частицы угле-

родных материалов имеют размеры 300 – 400 мкм. Размеры частиц и их распределение в растворе не за-

висят от используемого растворителя (бензол, толуол).

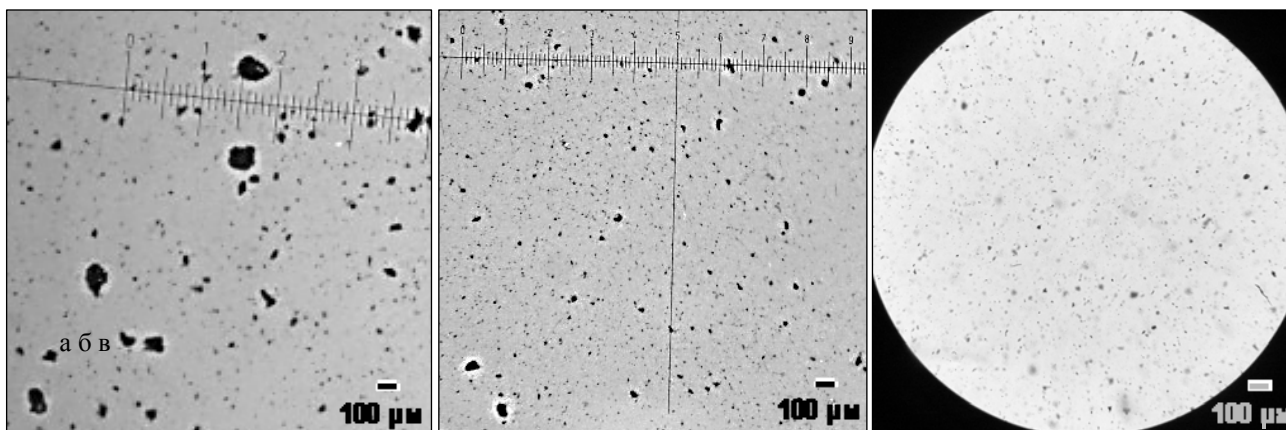


Рис. 2. Микрофотографии дисперсий КЕМ-3 в растворе ПДМС в толуоле, полученных диспергацией при помощи: а – скоростной мешалки, б – ультразвуковой ванны, в – погружного ультразвукового диспергатора

Обнаружено, что дисперсии, полученные с применением ультразвуковых методов, имеют тенденцию к быстрой (1,5 – 4 мин) агрегации с образованием хлопьев с последующим их оседанием независимо от концентрации углеродных материалов и природы используемого растворителя, однако, агрегировавшие дисперсии, полученные с помощью погружного УЗ-диспергатора легко восстанавливаются при вторичной обработке их в УЗ-ванне. Введение в раствор ПДМС стабилизирует дисперсии углеродных материалов, что обусловлено, в частности, повышением вязкости рас-

твор. При этом наиболее устойчивые и равномерные дисперсии образуются также при применении погружного УЗ-диспергатора.

В настоящее время полученные дисперсии углеродных материалов в органических растворителях используются для химической функционализации (введения в их состав модифицирующих групп), а дисперсии УНМ в растворе ПДМС – для получения модифицированных углеродными материалами полидиметилсилоксановых плёнок и покрытий.

Литература

1. Бадамшина, Э. Р. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием / Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова, Я. И. Эстрин // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – № 11. – С. 1027 – 1064.
2. Лузгарев, С. В. Эффективный подход к модификации структуры и свойств полисилоксанов / С. В. Лузгарев, В. Я. Денисов // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 8. – С. 34 – 35.

Информация об авторах:

Лузгарев Артем Сергеевич – младший научный сотрудник кафедры органической химии КемГУ, 8-923-600-76-59, luz.artem@gmail.com.

Artem S. Luzgarev – Junior Researcher at the Department of Organic Chemistry of Kemerovo State University.

Ткаченко Татьяна Борисовна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, заведующая лабораторией синтеза наноматериалов из углехимического сырья Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, dt_kem@mail.ru.

Tatiana B. Tkachenko – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Organics Chemistry, Kemerovo State University; Head of the Laboratory of Nanomaterials Synthesis from Coal-Chemical Raw Materials, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Мороз Александр Аникоевич – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета КемГУ, старший научный сотрудник лаборатории синтеза наноматериалов из углехимического сырья Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, polymer@kemsu.ru.

Alexander A. Moroz – Doctor of Chemistry, Professor, Dean of the Faculty of Chemistry, Kemerovo State University; Senior Researcher at the Laboratory of Nanomaterials Synthesis from Coal-chemical Raw Materials, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Лузгарев Сергей Валентинович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии КемГУ, 8-903-946-70-13, polymer@kemsu.ru.

Sergey V. Luzgarev – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Organic Chemistry of Kemerovo State University.

УДК 544.522:547.673

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АНТРАКИНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ МАТРИЦЕ

С. В. Лузгарев, Ю. А. Шевелева, В. Я. Денисов, А. С. Лузгарев

PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF ANTHRAQUINONE AND ITS DERIVATIVES IN POLYDIMETHYLSILOXANE MATRIX

S. V. Luzgarev, J. A. Sheveleva, V. J. Denisov, A. S. Luzgarev

Работа выполнена на основе исследований по гранту Программы «Старт-2010» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, 2010 – 2012 гг. (проект №7579p/10496).

Методом люминесцентной спектроскопии изучены фотохимические реакции антрахинона и 2-этилантахинона в высокомолекулярном полидиметилсилоксановом каучуке СКТ. Показано, что в отсутствие кислорода под действием ультрафиолетового света происходит образование соответствующих 9,10-антрагидрохинонов.

The photochemical reactions of anthraquinone and 2-ethylanthraquinone in the high molecular polydimethylsiloxane rubber SKT were studied by the method of luminescent spectroscopy. It was shown that in the absence of oxygen under ultraviolet light 9,10-anthrahydroquinones formed.

Ключевые слова: антрахиноны, силоксановая матрица, полидиметилсилоксановый каучук, ультрафиолетовый свет, фотохимические реакции.

Keywords: anthraquinones, siloxane matrix, polydimethylsiloxane rubber, ultraviolet light, photochemical reactions.

Хиноны являются фотохимически активными соединениями в различных средах. Наиболее изученными из них являются антрахинон (Аq) и его производные. При облучении ультрафиолетовым (УФ) светом они вступают в разнообразные фотохимические реакции. Фотохимические превращения антрахинона и некоторых его производных в различных матрицах (жидких, твердых, в т. ч. полимерных) изучены рядом исследователей [1 – 17]. Проведенными исследованиями показано, что в растворах молекула антрахинона фотовосстанавливается с образованием семихинонного радикала и радикала растворителя. Последние могут реагировать далее с образованием антрагидрохинона и привитого антрагидрохинона. В полимерной матрице (полиэтилене) физико-химические процессы значительно усложняются, приводя к образованию промежуточных, фотохимически неустойчивых соединений [12 – 17]. Одновременно протекают инициированные антрахинонами реакции полимерной матрицы: дегидрирование, сшивание, прививка. Это позволяет использовать их в качестве инициаторов отверждения и модификации свойств различных полимеров. Особенно это перспективно для полимеров, не имеющих в своем составе химически активных групп.

К таким полимерам относятся полидиметилсилоксановые полимеры. Они обладают целой гаммой высоких потребительских свойств: термической, химической, радиационной стойкостью, высокими диэлектрическими характеристиками, биологической инертностью и совместимостью с живым организмом [18; 19]. Однако из-за особенностей молекулярной структуры они имеют очень низкие механические характеристики. Для практического использования тре-

буется модификация их структуры, которая протекает обычно в довольно жестких условиях при нагревании при высоких температурах в присутствии взрывоопасных перекисных инициаторов или при высоких дозах ионизирующих излучений.

Проведенные ранее исследования на кафедре органической химии Кемеровского государственного университета показали, что ароматические карбонилсодержащие соединения способны инициировать фотохимическое отверждение полидиметилсилоксанового каучука [20; 21]. Поэтому детальное изучение фотохимических превращений Аq и его производных в силоксановой матрице с целью создания новых методов обработки данных полимеров следует признать актуальным и важным как в научном, так и практическом плане.

Экспериментальная часть

Антрахинон и 2-этилантахинон (2-Et-Aq) (рис. 1) были получены и очищены с использованием известных методик [22]. Строение полученных соединений подтверждено совпадением их температур плавления с литературными данными [22], микроэлементным анализом и ИК-спектроскопией.

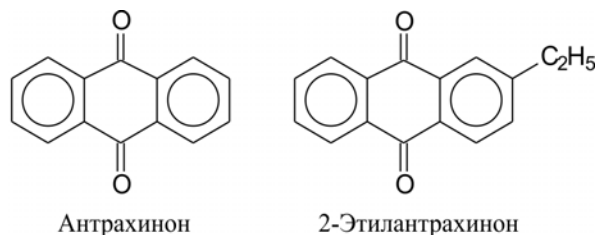


Рис. 1.

В качестве полимерной матрицы использовался высокомолекулярный полидиметилсилоксановый каучук СКТ (ТУ 38.103694-89) с молекулярной массой 577000 без дополнительной очистки (рис. 2).

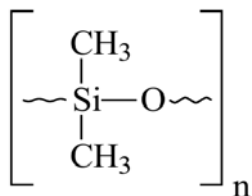


Рис. 2.

В связи с тем, что данные соединения при комнатной температуре плохо совместимы с полидиметилсилоксановой матрицей и выпадают из нее в виде характерных для каждого соединения кристаллов, электронные спектры поглощения получаются низкого качества – со значительным наложением рассеянного света и уширением пиков. Поэтому исследования были проведены методом люминесцентной спектроскопии. Спектры люминесценции были получены на приборе, созданном на кафедре химии твердого тела Кемеровского государственного университета на основе люминесцентного микроскопа ЛЮАМ-Р1 (рис. 3). Его технические характеристики следующие: спектральный диапазон измерения люминесценции – 350 – 800 нм; разрешающая способность – 1,0 нм; спектральный диапазон возбуждающего света – 250 – 800 нм; скорость сканирования – 5 нм/с.

Образцы для спектроскопических исследований получали путем полива толуольного раствора СКТ, содержащего исследуемые антрахиноны в количестве 10^{-5} моль на 1 г СКТ, на кварцевые стёкла с сушкой его в токе воздуха в течение 1 часа при комнатной температуре. Количество нанесенной смеси определялось из расчета так, чтобы толщина слоя сухого полимера составляла 0,15 – 0,2 мм.

Облучение проводили полным светом кварцевой горелки ультрафиолетовой лампы ДРЛ-250 с расстоя-

ния 10 см (интенсивность излучения, определенная по ферриоксалатному актинометру [23], составляла $3,5 \cdot 10^{15}$ квант/см²·с) при комнатной температуре. Для защиты от влияния кислорода воздуха слой допированного полимера защищался вторым кварцевым стеклом с дополнительными боковыми прокладками из калиброванной медной проволоки.

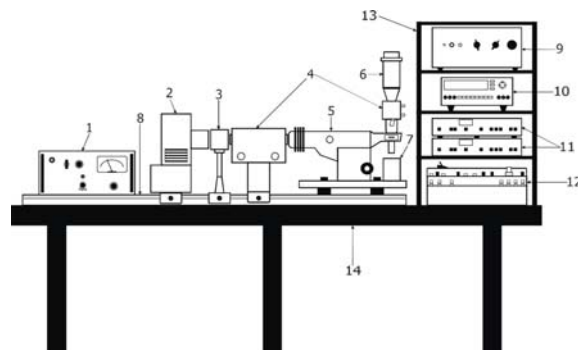


Рис. 3. Схема установки для люминесцентных исследований: 1 – источник питания ксеноновой лампы «Люмен-3М»; 2 – ксеноновая лампа ДКСШ-150-1; 3 – кварцевый коллиматор; 4 – монохроматор МСД-1; 5 – люминесцентный микроскоп ЛЮАМ-Р1; 6 – фотоэлектронный усилитель ФЭУ-100; 7 – держатель образцов; 8 – оптический рельс; 9 – источник питания фотоэлектронного усилителя УБП2-1; 10 – цифровой вольтметр В7-21; 11 – блоки управления монохроматорами МСД-1; 12 – самописец Endim 622-01; 13 – приборная стойка; 14 – лабораторный стол

Обсуждение результатов

Исследованиями показано, что в силоксановой матрице при комнатной температуре данные соединения не люминесцируют. При облучении пленок СКТ, допированных Аq и 2-Ет-Аq, наблюдается образование люминесцирующих фотопродуктов (рис 4), спектры которых близки к спектру модельного соединения – 9,10-диметоксиантрацена (рис. 5).

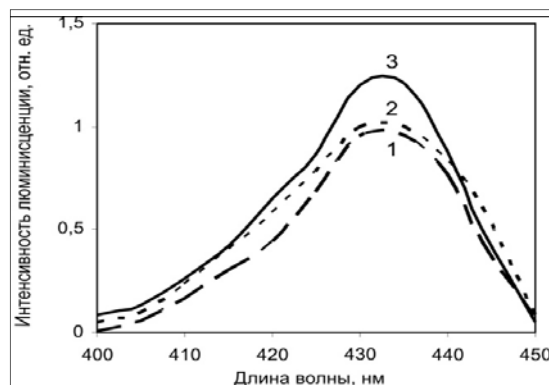


Рис. 4. Спектры люминесценции продуктов фотопревращений Аq (1), 2-Ет-Аq (2) и модельного соединения – 9,10-диметоксиантрацена (3) в силоксановом каучуке СКТ

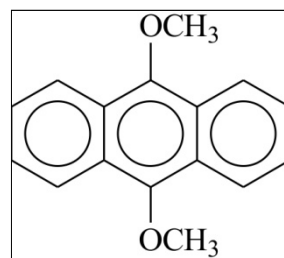


Рис. 5.

Предполагается, что при воздействии света данные антрахиноны переходят в $T_{\pi\pi^*}$ – возбужденное состояние, обладающее высокой дегидрирующей способностью. Взаимодействуя с макромолекулами полимерной матрицы (РН), оно отрывает от нее атомы водорода. При этом их молекулы восстанавливаются с образованием антрасемихиноновых радикалов и мак-

рорадикалов полимерной матрицы. В последующем происходят рекомбинация образующихся радикалов в «клетке» с образованием привитых 9,10-антрагидрохинонов и фотовосстановление семихиноновых радикалов до соответствующих свободных антрагидрохинонов при выходе из «клетки» (рис. 6)

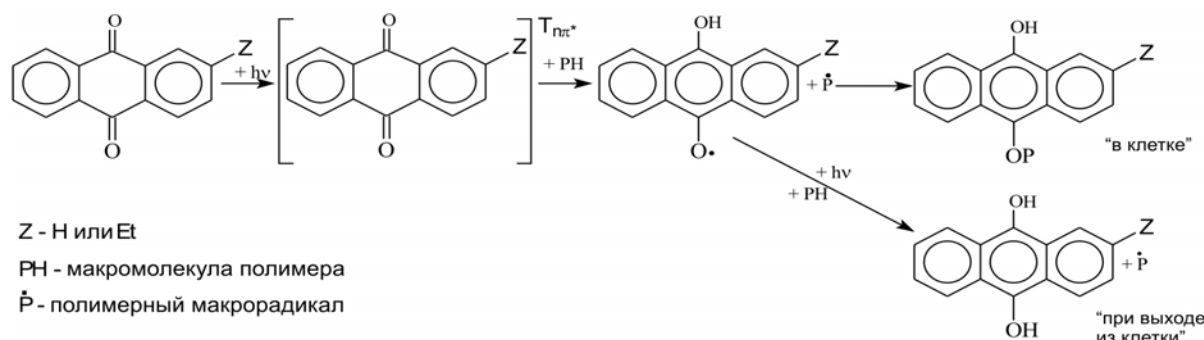


Рис. 6.

Заключение

Приведенные результаты указывают, что фотохимические реакции антрахинонов в полидиметилсилоксановой матрице сходны с аналогичными реакциями, протекающими в полиэтилене. Поэтому антрахиноны могут рассматриваться как перспективные

фотоинициаторы модификации силоксановых полимеров. Однако их практическое использование требует уточнения механизмов их фотохимических реакций с использованием дополнительных методов исследования.

Литература

- Carlson, S. A. Studies of some intermediate and products of photoreduction of 9,10-anthraquinone / S. A. Carlson, D. M. Hercules // *Photochem. Photobiol.* – 1973. – V. 17. – № 2. – P. 123 – 131.
- Огинец, В. Я. Фотохимическая реакция семихинон-радикала 9,10-антрахинона в замороженной матрице / В. Я. Огинец // *Журнал физической химии.* – 1977. – Т. 51. – № 10. – С. 2671 – 2672.
- Огинец, В. Я. О конечном продукте фотовосстановления антрахинона в щелочном растворе / В. Я. Огинец // *Журнал физической химии.* – 1977. – Т. 51. – № 3. – С. 705 – 706.
- Лицов, Н. И. Спектрально-люминесцентное исследование фотопревращений антрахинона в гексане / Н. И. Лицов, Л. А. Негиевич, А. А. Качан // *Оптика и спектроскопия.* – 1973. – Т. 34. – № 4. – С. 817 – 818.
- Carlson, S. A. Photoinduced luminescence of 9,10-anthraquinone. Primary photolysis of 9,10-dihydroxanthracene / S. A. Carlson, D. M. Hercules // *Anal. Chem.* – 1973. – V. 45. – № 11. – P. 1794 – 1799.
- Hercules, D. M. Photoinduced luminescence of 9,10-anthraquinone. Secondary photolysis products / D. M. Hercules, S. A. Carlson // *Anal. Chem.* – 1974. – V. 46. – № 6. – P. 674 – 678.
- Ledwith, A. Polymerization of methylmethacrylate photoinitiated by anthraquinone and 2-tert-butylanthraquinone / A. Ledwith, G. Ndaalio, A. R. Taylor // *Macromolecules.* – 1975. – V. 8. – № 1. – P. 1 – 7.
- Wubbles, G. G. Ammonia catalyzed photoaddition of tert-butyl alcohol to 9,10-anthraquinone / G. G. Wubbles, W. G. Monaco, D. E. Janson // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1976. – V. 98. – № 4. – P. 1036 – 1037.
- Swayambunathan, V. Photoreduction of anthraquinone in aqueous micellar solution / V. Swayambunathan, N. Perisamy // *J. Photochem.* – 1980. – V. 13. – № 4. – P. 325 – 334.
- Görner, H. Photoreduction of 9,10-anthraquinone derivatives: transient spectroscopy and effects of alcohols and amines on reactivity in solution / H. Görner // *Photochem. Photobiol.* – 2003. – V. 77. – № 2. – P. 171 – 179.
- Tong-Xing, L. TR-ESR study on photoreduction of anthraquinone in ethylene glycol/triton micelle and ethylene glycol/triethylamine solutions / L. Tong-Xing [and oth.] // *Huaxue xuebao.* – 2006. – V. 64. – № 17. – P. 1824 – 1830.
- Charlsby, A. Crosslinking of polyethylene and paraffins by ultraviolet radiation in the presense of sensitizers / A. Charlsby, C. S. Grase, F. B. Pilkington // *Proc. Roy. Soc. London A.* – 1962. – V. 268. – № 1333. – P. 205 – 221.
- Андрущенко, А. А. Фотосенсибилизированное α - и β -хлорантрахинонами сшивание полиэтилена / А. А. Андрущенко [и др.] // *Высокомолек. соед.* – 1972. – Сер. А. – Т. 16. – № 3. – С. 594 – 599.
- Фомин, Г. В. Фотосенсибилизированное производными антрахинона восстановление акцепторов электрона в полимерных матрицах / Г. В. Фомин, П. И. Мордвинцев, М. И. Черкашин // *Доклады АН СССР.* – 1978. – Т. 241. – № 5. – С. 1132 – 1134.
- Фомин, Г. В. Об особенностях реакций сенсибилизированного восстановления в полимерных матрицах / Г. В. Фомин, П. И. Мордвинцев // *Журнал физической химии.* – 1983. – Т. 57. – № 7. – С. 762 – 764.

16. Замотаев, П. В. Спектрофотометрическое исследование фотопревращения антрахинонов в полиэтиленовой матрице / П. В. Замотаев [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 1983. – Т. 39. – № 5. – С. 813 – 816.
17. Мордвинцев, П. И. Кинетика фотосенсибилизированного восстановления и молекулярная динамика в полимерных матрицах / П. И. Мордвинцев, В. А. Кузнецов, В. А. Лившиц // Журнал физической химии. – 1989. – Т. 63. – № 12. – С. 3323 – 3330.
18. Бажант, В. Силиконы / В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски. – М.: ГХИ, 1960. – 710 с.
19. Шетц, М. Силиконовый каучук / М. Шетц. – М.: Химия, 1975. – 200 с.
20. Денисов, В. Я. Фотохимическое отверждение и модификация свойств силоксановых и гетеросилоксановых полимеров и сополимеров / В. Я. Денисов, С. В. Лузгарев // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Казань, 21 – 26 сентября 2003 г.). – Казань, 2003. – Т. 3. – С. 117.
21. Денисов, В. Я. Многослойные композиционные материалы нового поколения на основе кремнийорганических полимеров и сополимеров для широкой сферы применения / В. Я. Денисов [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2009. – № 1. – С. 11 – 12.
22. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). – Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1979. – Bd.7/3c. – Teil 3. – S. 414.
23. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.

Информация об авторах:

Лузгарев Сергей Валентинович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии КемГУ, 8-903-946-70-13, polymer@kemsu.ru.

Sergey V. Luzgarev – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Organic Chemistry of Kemerovo State University.

Шевелева Юлия Анатольевна – старший научный сотрудник кафедры органической химии КемГУ, 8-906-924-92-84, ulia_shev@mail.ru.

Julia A. Sheveleva – Senior Researcher at the Department of Organic Chemistry of Kemerovo State University.

Денисов Виктор Яковлевич – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии КемГУ, (3842) 58-06-05, polymer@kemsu.ru.

Victor J. Denisov – Doctor of Chemistry, Professor at the Department of Organic Chemistry of Kemerovo State University.

Лузгарев Артем Сергеевич – младший научный сотрудник кафедры органической химии КемГУ, 8-923-600-76-59, luz.artem@gmail.com.

Artem S. Luzgarev – Junior Researcher at the Department of Organic Chemistry of Kemerovo State University.

УДК 544.34; 544.45

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ МИКРОПОМОЛА

В. Е. Мессерле, А. Б. Устименко, Е. А. Меркулова

RESEARCH OF THE CHEMICAL ACTIVITY OF MICROPULVERIZED ACTIVATED COAL

V. E. Messerle, A. B. Ustimenko, E. A. Merkulova

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, ГК N4.516.11.0048.

Обогащение углей и повышение качества угля за счет увеличения его реакционной способности является актуальной задачей угольной теплоэнергетики. Повышение химической активности угля достигается путем механоактивационного измельчения углей, однако одной из проблем при этом является определение реакционной способности механоактивированных углей микропомола. В данной статье рассматривается расчетно-экспериментальная методика определения химической активности углей по температуре воспламенения пылеугольной смеси. Описывается программа «Plasma-Coal» и приводится расчет пылеугольной смеси, полученной на экспериментальной установке лаб.7.1 ИТ СО РАН, производится сравнение с экспериментальными данными.

A vital objective of the coal thermal engineering is coal enrichment and upgrading its quality by increasing its reactivity. The increasing of chemical reactivity of coal is achieved by means of its mechanoactivated pulverization, though one of the problems is defining the chemical activity of the mechanically activated micropulverized coal. The paper presents a calculation and experimental method of defining the chemical activity of coal by the ignition temperature of the pulverized coal mixture. The «Plasma-coal» program is described and the calculation of the pulverized coal mixture obtained using the experimental device in the Laboratory #7.1 of the Institute of Technology of the Siberian Branch of the RAS is indicated. A comparison of the experimental and calculated data is also provided.

Ключевые слова: уголь, механоактивация, математическое моделирование.

Keywords: coal, mechanic activation (with the disintegration), mathematic simulation.

Введение

Физико-химические свойства играют важную роль в сжигании топлива, они позволяют судить, насколько топливо химически активно, экономически и технически выгодно. Механоактивация позволяет повысить химическую активность топлива, что продемонстрировано работами лаб.7.1 [1; 2; 3] Института Теплофизики им. С. С. Кутателадзе, где разработана экспресс-методика расчета химической активности после механоактивационного измельчения, и подтверждено в данной статье.

Математическое моделирование настоящей работы выполнялось при помощи программы «Плазма-муфель», разработанной в Казахском Национальном Университете под руководством доктора физических наук В. Е. Мессерле и доктора технических наук А. Б. Устименко [2]. Произведена адаптация модели «плазма-уголь» к расчету температуры воспламенения по известным кинетическим характеристикам, т. е. математическое моделирование процессов горения топлива различной химической активности при их воспламенении в экспериментальной установке с трубчатым нагревателем.

Реализация технологий подготовки к сжиганию и комплексной переработки твердых топлив определяется, в конечном счете, уровнем разработки методов расчета исследуемых процессов и механоактивирующих устройств для их осуществления. Разработка методов расчета тесно связана с расчетно-теоретическими и экспериментальными исследова-

ниями теплофизических процессов движения и нагрева угольных частиц и термохимических процессов их последующих превращений. Крайняя сложность и взаимообусловленность рассматриваемых процессов, характеризующаяся наличием газовой, твердой и жидкой фаз и многокомпонентностью во всех фазовых состояниях, приводит к необходимости математического моделирования указанного комплекса процессов с определением теплофизических констант расчетно-теоретическими и эмпирическими методами с помощью компьютеров и специально созданными экспериментальными установками.

В настоящей работе измельчительная обработка угля производилась на виброцентробежной мельнице и дезинтеграторе. Установлено, что в результате активационного измельчения энергия активации падает до 60 кДж/моль, тогда как при снижении зольности на 10 % она уменьшалась до 140 кДж/моль. Снижение энергии активации повышает реакционную способность топлива. Вид механического воздействия при измельчении определенным образом влияет на структурные и физико-химические свойства [3].

В результате опытов по сжиганию углей различных стадий метаморфизма, механоактивированных при помоле на виброцентробежной мельнице и дезинтеграторе на укрупненном стенде, было установлено, что при почти не отличающемся спектре размеров частиц скорость выгорания частиц в факеле после мельницы дезинтеграторного типа значительно выше.

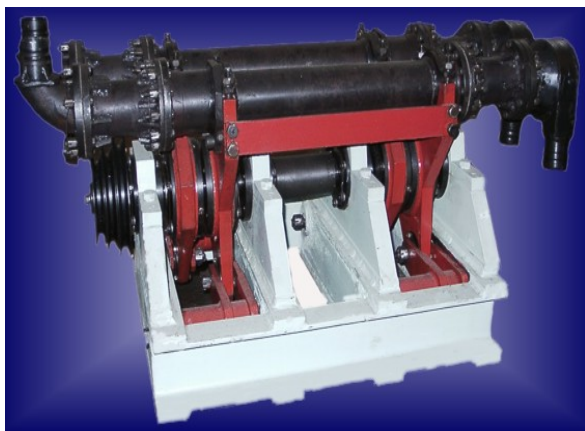


Рис. 1. Дезинтегратор производительностью 150 кг/час.
Мельница шаровая центробежно-эллиптическая ЦЭМ-7

Общее схематичное представление об основах математического моделирования определения кинетических

характеристик по температуре воспламенения угольной пылевзвеси

В программе "плазма-уголь" используется математическая модель, основанная на определении константы скорости реакции по уравнению Аррениуса, которое описывает зависимость константы скорости реакции от температуры и величины энергии активации:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \frac{\text{см}^2}{\text{моль} \cdot \text{сек}}. \quad (1)$$

Коэффициент k называется константой скорости химической реакции.

Для бимолекулярной реакции, сопровождающейся столкновением двух разнородных молекул А и В, теория столкновений дает выражение константы скорости реакции (1), где k_0 – коэффициент, выражающий число всех возможных столкновений молекул А и В в 1 сек. в объеме 1 см²;

R – константа Больцмана, равная газовой постоянной, отнесенной к одной молекуле;

T – температура реакции, °С;

E_a – энергия активации, кал/моль.

Для осуществления данной химической реакции требуется некоторый начальный запас энергии, достаточный для ослабления существующих связей между атомами и создания возможности возникновения новых связей. Если этот запас энергии недостаточен, то столкнувшиеся молекулы не могут преодолеть силы взаимного отталкивания и не прореагируют. Только небольшая часть активных молекул, обладающая достаточным запасом энергии для начальной стадии химической реакции, может образовать химическое соединение. Этот запас энергии и называется энергией активации.

Справедливость закона Аррениуса подтверждается многочисленными опытными данными.

Уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3)$$

Здесь A – постоянная интегрирования.

Если откладывать $\ln k$ по вертикальной оси, а величину $\frac{1}{T}$, обратную температуре реакции, по горизонтальной оси графика (рис. 2), то в большинстве случаев опытные точки укладываются на прямой линии, что и подтверждает правильность уравнения (2). Величину энергии активации E_a и логарифм предэкспоненциального множителя A можно определить графически как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат.

Следует заметить, что уравнение (2) справедливо только в том случае, когда размерами молекул можно пренебречь по сравнению с длиной пути их свободного пробега. Множитель $e^{-E_a/RT}$ можно рассматривать как долю общего числа столкновений молекул, обладающих необходимой энергией активации.

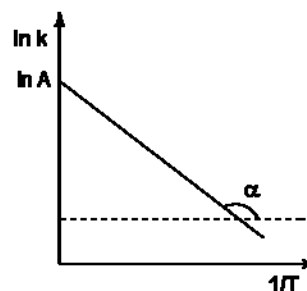


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

Зная энергию активации реакции и константу скорости при какой-либо температуре T_1 , по уравнению Аррениуса можно рассчитать величину константы скорости при любой температуре T_2 :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (4)$$

Описание математической модели кинетических исследований плазменной термохимической подготовки углей к сжиганию

Математическая модель газификации угольной пыли описывает двухфазный (угольные частицы и газ-окислитель), химически реагирующий поток, распространяющийся в трубчатой печи. Угольные частицы и газ попадают в трубчатая печь при равных температурах. Происходит тепло-массообмен между частицами и газом. Кроме этого, учитывается обмен теплом и импульсом между потоком и стенкой трубчатой печи. Также рассматриваются некоторые химические превращения топлива, среди которых – образование первичных летучих продуктов, реакции выделяемых летучих продуктов в газовой фазе и реакции газификации коксового остатка.

При формулировании математической модели процесса газификации угольной пыли были сделаны следующие допущения [8; 9]:

- 1) процесс является одномерным и квазистационарным;
- 2) газ считается идеальным;
- 3) смесь газа и частиц на входе в трубчатую печь считается однородной;
- 4) теплопередача между газом и твердым веществом осуществляется за счет конвекции и теплопроводности;
- 5) угольные частицы изотермичны, т. е. температура по всему объему частицы одинакова;
- 6) тепловыделение гетерогенных реакций влияет только на температуру твердых частиц, тогда как тепловыделение газофазных реакций воздействует лишь на температуру газовой фазы;
- 7) взаимодействием частиц между собой и трением частиц о стенку трубчатой печи пренебрегают из-за его малости;
- 8) влияние вязкости учитывается лишь при взаимодействии газовой и твердой фаз;
- 9) зола является инертным компонентом.

Предположение об одномерности и стационарности процесса лежит в основе практически всех рас-

четно-теоретических исследований процессов воспламенения и в большинстве случаев дает удовлетворительное совпадение с экспериментом. При моделировании рассматриваемых процессов использовались соответствующими зависимостями для одиночных частиц.

Принятые допущения позволяют использовать обыкновенные дифференциальные уравнения, что существенно упрощает расчет процессов теплообмена и гидродинамики, а также позволяет привлечь для расчетов подробное описание химических превращений в процессе.

Для построения надежной математической модели газификации полидисперсных угольных частиц система уравнений должна включать уравнения изменения концентраций компонентов (уравнения химической кинетики) вместе с уравнениями скоростей и температур газа и частиц.

Без потери общности можно сделать заключение, что компоненты системы уравнений пронумеровываются следующим образом:

- $i = 1, \dots, n$ – газообразные компоненты;
- $i = n+1, \dots, N$ – твердофазные компоненты;
- $j = 1, \dots, m$ – гетерогенные реакции;
- $j = m+1, \dots, M$ – газофазные реакции;
- $l = 1, \dots, L$ – фракции твердых частиц.

Таким образом, система уравнений принимает следующий вид.

Уравнение концентраций газообразных компонентов:

$$\frac{dC_i}{dx} = \frac{f_i}{v_g} - C_i \left(\frac{1}{v_g} \frac{dv_g}{dx} + \frac{1}{S} \frac{dS}{dx} \right) \quad i=1, \dots, n. \quad (5)$$

Уравнение концентраций твердых компонентов:

$$\frac{dC_{il}}{dx} = \frac{f_{il}}{v_{sl}} - C_{il} \left(\frac{1}{v_{sl}} \frac{dv_{sl}}{dx} + \frac{1}{S} \frac{dS}{dx} \right) \quad i=n+1, \dots, N; \quad l=1, \dots, L. \quad (6)$$

Уравнение сохранения числа частиц:

$$\frac{d}{dx} (N_l v_{sl} S) = 0, \quad (7)$$

где N_l – объемная концентрация частиц; v – скорость, а S – площадь поверхности частицы.

$$N_l(x) = N_l^0 \frac{v_{sl}^0 S^0}{v_{sl}(x) S(x)},$$

где верхний индекс 0 означает начальные объемы.

Уравнение сохранения импульса:

Уравнение температуры частиц:

$$\frac{dT_{sl}}{dx} = \frac{1}{C_{Pl} \rho_{sl} v_{sl}} \left\{ \sum_{j=1}^m W_j Q_j - \sum_{l=1}^L \pi d_l^2 N_l (\alpha_l (T_g - T_{sl}) + \varepsilon \sigma (T_w^4 - T_{sl}^4)) \right\}, \quad (11)$$

где теплоемкость частиц при $P=\text{const}$ находится из выражения $C_{Pl} = \sum_{i=n+1}^N \sum_{l=1}^L C_{il} C_{Pl}$, а коэффициент теплообмена частиц из формулы:

$$\alpha_l = \frac{\lambda}{d_l} Nu_l,$$

где Nu_l – число Нуссельта для частицы.

$$\frac{d}{dx} \left(\rho_g v_g^2 + \sum_{l=1}^L \rho_{sl} v_{sl}^2 \right) S = -S \frac{dP}{dx} - S \cdot F_w. \quad (8)$$

Отнесенная к объему трубчатой печи сила трения

$$\text{о стенку берется как: } F_w = \frac{f_g \rho_g v_g^2}{2D},$$

где коэффициент трения может быть рассчитан из эмпирической формулы Блазиуса: $af_g = 0,/(Re_w^{0,25})$.

Это выражение справедливо для чисел Рейнольдса $Re_w = \frac{D \rho_g v_g}{\eta}$ в области $Re_w < 100000$.

Коэффициент динамической вязкости газа находится из эмпирического выражения:

$$\eta = \rho_g \cdot (1,49 \cdot 10^{-10} T_g^2 - 1,16 \cdot 10 T_g + 1,42 \cdot 10^{-4}).$$

В рассматриваемом случае эффекты «проскальзывания», связанные с Кнудсоновским потоком, малы и не влияли на движения частиц. Также следует отметить, что эффекты, связанные с выделением летучих продуктов из угля, существенно не влияют на движение частиц [13].

Уравнение сохранения энергии:

$$\frac{d}{dx} \left[\left(\rho_g v_g \frac{v_g^2}{2} + \sum_{l=1}^L \rho_{sl} v_{sl} \frac{v_{sl}^2}{2} \right) S \right] + SC_{Pg} v_g \frac{dT_g}{dx} = S \left\{ \sum_{j=m+1}^M W_j Q_j - \sum_{l=1}^L \pi d_l^2 N_l [a_l (T_g - T_{sl}) + \varepsilon \sigma (T_w^4 - T_{sl}^4)] \right\}. \quad (9)$$

Уравнение движения частиц:

$$\frac{dv_{sl}}{dx} = \frac{1}{M_{sl} v_{sl}} C_{Dl} \frac{\pi d_l^2 \rho_g (v_g - v_{sl}) |v_g - v_{sl}|}{8} + \frac{g}{v_{sl}}, \quad l=1, \dots, L, \quad (10)$$

здесь индекс l – номер размерной фракции частицы

$$M = \frac{\mu_{sl} \rho_{sl}}{C_{n+1} \mu_{n+1}}.$$

Коэффициент сопротивления движению частиц под воздействием силы Стокса имеет следующий вид [30]:

$$C_{Dl} = \begin{cases} 24/Re_{sl} (1 + 0,15 Re_{sl}^{0,687}), & Re_{sl} < 1000 \\ 0,44 & Re_{sl} \geq 1000 \end{cases}$$

где $Re_{sl} = \frac{d_{sl} |v_g - v_{sl}| \rho_g}{\eta}$ – число Рейнольдса для частицы.

Интенсивность теплообмена частица-газ рассчитывается по критериальной зависимости [5; 6]:

$$Nu_l = \frac{\alpha_l d_l}{\lambda} = 2 + 0,654 Re_{sl}^{1/2} Pr^{1/3}.$$

Число Прандтля ($Pr = \frac{\eta}{\rho \alpha}$) в температурном ин-

тервале от 400°С до 700°С выбирается постоянным (для продуктов газификации в водяном паре $Pr = 0,42$,

для продуктов газификации в воздухе $Pr=0,58$), коэффициент теплопроводности газа находится с помощью числа Прандтля согласно выражению:

$$Pr = \frac{\eta \sum_{i=1}^n C_i C_{Pi}}{\lambda \rho_g},$$

или, учитывая, что $\sum_{i=1}^n C_i C_{Pi} = C_{Pg}$, мы можем записать

$$\text{коэффициент теплопроводности газа как: } \lambda = \frac{\eta C_{Pg}}{Pr \rho_g}.$$

Необходимо отметить, что выделение тепла при окислении углерода происходит на поверхностях частиц разных размерных фракций. Первый член уравнения (11) указывает на это.

Величины теплоемкости индивидуальных компонентов рассчитываются на основе приближенных полиномов, значения которых берутся из базы данных программы TERRA.

Тепловые эффекты реакций, кроме реакций первичной деструкции угля, рассчитывались из теплоты образования соединений, участвующих в реакциях.

Тепловые эффекты реакций выделения летучего вещества определялись из разницы между эффективной и реальной теплоемкости угля.

Для замыкания системы уравнений были использованы:

уравнение состояния идеального газа:

$$P = RT_g \sum_{i=1}^n C_i; \quad (12)$$

уравнение для времени пребывания газа:

$$\frac{d\tau_g}{dx} = \frac{1}{v_g}; \quad (13)$$

уравнение для времени пребывания твердых частиц:

$$\frac{d\tau_{sl}}{dx} = \frac{1}{v_{sl}}. \quad (14)$$

Данная модель отличается подробным описанием кинетики химических реакций, общая схема которых, наряду с реакциями выделения первичных продуктов, учитывает реакции их дальнейших превращений. Зависимость констант скорости химической реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k_j = A_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \cdot T^n.$$

При формировании начальных условий для системы уравнений (5) – (14) необходимо задать величины начальных скоростей и температур для газа и частиц, давления на входе в трубчатую печь, температуры стенок трубчатой печи, начальный состав угля и отношение газа, и массовые расходы твердой фазы.

Так как система уравнений (5) – (14) является нелинейной и включает сравнительно большое количество обыкновенных дифференциальных уравнений, ее можно разрешить только при использовании численных методов. Описанная модель реализована в виде компьютерной программы Плазма-Уголь на языке программирования FORTRAN. Использовалась модификация программы K-81, описанная в [24], применяемая для решения жестких систем уравнений химической кинетики методом Гира [10; 11], дополнительно к дифференциальным уравнениям скоростей, температур и времени пребывания газа и частиц.

Расчеты по этой модели позволяют математически промоделировать горение пылеугольной взвеси, дабы провести эксперимент и сравнить данные с экспериментом.

Результаты

Проведено 8 расчетов, среднестатистические усредненные данные по этим экспериментам представлены в табл. 1.

Таблица 1

Начальные экспериментальные данные для расчета кинетических характеристик по программе «Plasma-Coal»

Начальные данные						
№	скорость частицы Vs[m/s]	скорость газа Vg[m/s]	температура газа Tg[K]	температура частицы Ts[K]	время нахождения газа в реакторе t-g[s]	время нахождения частицы в реакторе t-s[s]
1	6,1	5,6	615	639	0,06	0,83
2	5,1	4,90	614	627	0,03	0,82
3	4,7	6,70	589	646	0,12	0,75
4	5,5	4,90	621	629	0,09	0,87
5	4,9	6,30	626	645	0,16	0,85
6	4,2	5,80	596	628	0,04	0,86
7	5,6	5,20	602	644	0,15	0,88
8	5,4	5,10	625	648	0,08	0,81
Ср. знач.	5,1±0,9	5,6±0,9	615±10	639±10	0,08±0,01	0,83±0,01

Выходные экспериментальные данные, полученные с помощью программы «Plasma-Coal»

Выходные данные					
	энергия активации, Дж	предэкспоненциальный множитель	начальный расход угля, [кг/ч]	температура газа, °K	температура угля, °K
№	Ea	lgA	Ws	Tg	Ts
1	37,00	8,40	0,01	700	300
2	39,00	9,40	0,09	670	289
3	38,50	10,13	0,03	730	307
4	37,50	9,60	0,09	717	315
5	37,00	8,81	0,19	695	296
6	37,00	9,54	0,16	682	308
7	39,00	9,37	0,14	706	291
8	37,5	9,20	0,27	712	301
Ср. знач.	38±1	9,3±0,2	0,12±0,01	700±10	300±10

По этим же данным было получено экспериментальное подтверждение снижения энергии активации при механоактивационном измельчении (рис. 3), где сравниваются данные исходного угля, необработанного в дезинтеграторе и угля, обработанного в виброцентробежной мельнице.

Рис. 3 показывает, что энергия активации обработанной на дезинтеграторе угольной пылевзвеси значительно ниже энергии активации обработанной на виброцентробежной мельнице угольной пылевзвеси. Эти опыты дают основание полагать, что механоактивация

играет важную роль в процессе горения, что подтверждено как экспериментально в лаб. 7.1 института Теплофизики [1], так и теоретически с помощью программы «Plasma-Coal».

Выводы

Произведена адаптация модели «плазма-уголь» к расчету воспламенения пылеугольной взвеси в трубчатой печи.

Зафиксировано, что физико-химические свойства угля улучшаются при его механоактивации.

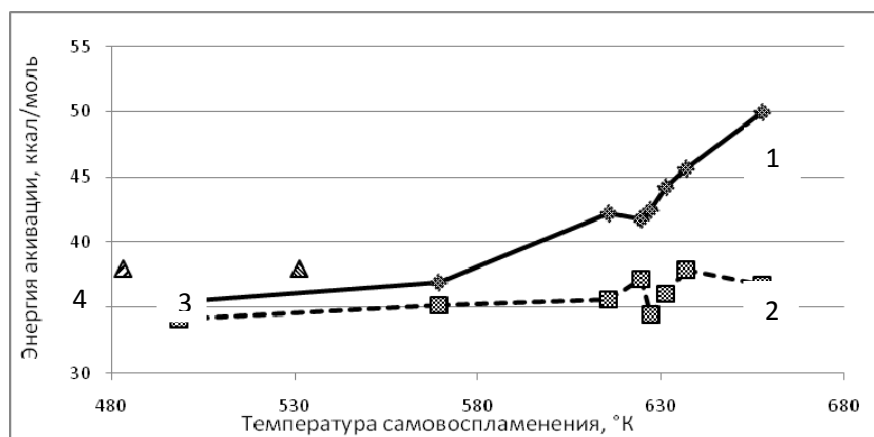


Рис. 3. Зависимость энергии активации от температуры самовоспламенения для 1, 3 – виброцентробежной мельницы, 2, 4 – обработанной в дезинтеграторе угольной пылевзвеси. Расчет производился по программе «Plasma-Coal» для рядов 1, 2. Экспериментально были получены точки 3, 4

Литература

1. Бурдуков, А. П. Отчет «Разработка технологии механоактивированного помола углей для розжига и подсветки пылеугольного факела на котле ПК-40» Российская академия наук Ордена Ленина. Сибирское Отделение.
2. Устименко, А. Б. Плазменно-топливные системы для повышения эффективности использования твердых топлив: дис. ... докт. тех. наук / А. Б. Устименко. – Алма-Ата, 2012. – С. 122 – 141.

3. Бурдуков, А. П. Использование механоактивированных углей микропомола в энергетике / А. П. Бурдуков, В. И. Попов, В. А. Фалеев [и др.] // Ползуновский вестник. – 2010. – № 1. – С. 15 – 20.
4. Карпенко, Е. И. Плазменно-энергетические технологии использования твердых топлив / Е. И. Карпенко, В. Е. Мессерле // Энциклопедия низкотемпературной плазмы; под ред. академика РАН В. Е. Фортова. – М.: Наука, 2000. – Т. 4. – С. 359 – 370.
5. Agroskin, A. A. Heat capacity of mineral impurity and coal ash / A. A. Agroskin, V. B. Gleibman, E. I. Goncharov et al // Coke and chemistry. – 1974. – № 2. – P. 3 – 4.
6. Пустовойтенко, А. И. Математическое моделирование нагрева и испарения полидисперсного порошка в плазменной струе газа / А. И. Пустовойтенко // Физика и химия обработки материалов. – 1977. – № 2. – С. 15 – 20.
7. Канторович, Б. В. Основы теории горения и газификации твердого топлива / Б. В. Канторович. – М., 1958. – 598 с.
8. Gear, G. W. The automatic Integration of Ordinary Differential Equations / G. W. Gear // Comm. Of the ACM. – 1971. – Vol. 14. – № 3. – P. 176 – 179.
9. Левицкий, А. А. Математическое моделирование плазмохимических процессов / А. А. Левицкий // Плазмохимия-89. – М.: ИХХС АН СССР, 1989. – Ч. II. – С. 180 – 226.
10. Knapp, R. World Coal Institute: Environmental Challenges for the Global Coal Industry, Asian Journal of Mining, April/June / R. Knapp. – 2000. – Режим доступа: www.worldcoal.org
11. McMullan, J. T. Strategic Considerations for Clean Coal R&D / J. T. McMullan, B. C. Williams, S. McCahey // Energy Policy. – 2001. – №. 29. – P. 441.

Информация об авторах:

Мессерле Владимир Ефремович – доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией плазмохимии Института проблем горения МОН РК, +7 727 377 33 69, +7 777 147 13 01, messerle@mail.ru.

Vladimir E. Messerle – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Plasmochemistry, Institute of Combustion Problems of the Ministry of Education and Science of Kazakhstan.

Устименко Александр Бориславович – доктор технических наук, заведующий лабораторией плазменных технологий научно-исследовательского института экспериментальной и теоретической физики при КазНУ им. Аль-Фараби, +7 727 377 33 69, +7 777 228 14 29, ust@physics.kz.

Alexander B. Ustimenko – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Plasma Technology, Research Institute for Experimental and Theoretical Physics, Al-Farabi Kazakh National University.

Меркулова Екатерина Алексеевна – магистрант ФФ инжинирингового направления от Технопарка Академгородка, инженер ИТ СО РАН г. Новосибирска, +7 383 330 18 60, 8 983 318 89 43, merktrine@gmail.com.

Ekaterina A. Merkulova – Master's Degree student at the Faculty of Physics at Novosibirsk Akademgorodok Technopark; Engineer at the Institute of Technology of the Siberian Branch of the RAS.

УДК 546.59.26:54.05

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ

Н. В. Павелко, Г. Ю. Сименюк, Т. С. Манина, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов¹, Ю. А. Захаров

OBTAINING NANOSTRUCTURED METAL-CARBON COMPOSITES ON THE BASIS OF CARBON MATRICES

N. V. Pavelko, G. Yu. Simenyuk, T. S. Manina, V. M. Pugachev, V. G. Dodonov, Yu. A. Zakharov

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007 – 2013 годы» по проекту № 14.513.11.0059 и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» по проекту № 14.B37.21.0081, с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования Кемеровского научного центра СО РАН.

Наноструктурированные золото-углеродные композиты были получены восстановлением HAuCl_4 гидразин гидратом в порах матрицы. Размер частиц золота 15 – 40 нм в соответствии с методом РФА.

Nanostructured gold carbon composites have been obtained by reduction of HAuCl_4 with hydrazine hydrate in pores of carbonic matrix. The size of gold particle was 15 – 40 nm according to XRD method.

Ключевые слова: металл-углеродные композиты, нанотехнология, наночастицы Au на углероде.

Keywords: metal-carbon composites, nanotechnologies, nanosize Au particles on carbon.

В настоящее время усиливается научный и практический интерес к созданию чистых, регулярно сформированных наноструктурированных металл-углеродных композитов (НМУК). Это связано с проявлением размерных эффектов, изменяющих свойства наночастиц металла, – магнитные, что проявляется в металле при достижении критического размера частиц [1], электрохимические (увеличение активности которых происходит за счет увеличения площади поверхности [2]), что важно для использования последних в качестве электродов в конденсаторах, каталитические [3] и другие. Получение наноструктурированных металл-углеродных композитов, чистых, регулярно построенных, с заданными функциональными свойствами, морфологией, составом – сложный многоступенчатый процесс. Наиболее распространенными способами получения наночастиц металла на поверхности углеродной матрицы являются парофазное осаждение (CVD) [4–6], пиролиз [7; 8], электронно-лучевое воздействие [9], химическое восстановление с ультразвуковой стабилизацией [10], карбонизация [11–13], восстановление в токе водорода [6, 14]. Однако, как правило, имеющиеся методы получения либо требуют сложного аппаратного обеспечения и, следовательно, являются дорогостоящими,

либо целевые продукты не структурированы и содержат большое количество примесей. Поэтому актуальным является поиск простого способа получения НМУК и в то же время химически чистого. Данная работа является одной из первых в этом направлении, так как получение химически чистых, регулярно построенных НМУК на основе углеродных матриц практически не освещено.

Целью данной работы является получение наноструктурированного металл-углеродного композита (НМУК) методом жидкофазного восстановления тетрахлороаурата (III) водорода (золотохлористоводородной кислоты (ЗХВК)) в порах углеродной матрицы.

Получение металл-углеродного нанокompозита проводили восстановлением золотохлористоводородной кислоты гидразингидратом (ГГ) на пористом углеродном материале (ПУМ) «Карбонизат» [16], разработанным в ИУХМ СО РАН.

Карбонизат СС-2.0 представляет собой обеззолненный мезопористый углеродный материал, полученный высокочелочной обработкой низкосортных слабоспекающихся каменных углей марки СС и обладающий удельной поверхностью $1036 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, общим объемом пор $0,83 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика и элементный состав пористой углеродной матрицы СС-2.0

$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{пор\text{ общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{мез}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{микро}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{пор\text{ ср}}, \text{ нм}$	Элемент, масс %					
					C	O	S	K	Ca	Ti
1036	0,83	0,72	0,11	2,4	87,2	10,58	1,21	0,5	0,12	0,37

Используемые реактивы: $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА); гидразингидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (64% N_2H_4 (ХЧ)); гидроксид натрия NaOH (ЧДА).

Получение композитов с содержанием золота 5–10 масс % осуществлялось по разным методикам:

1. Восстановление ЗХВК проводилось гидразингидратом при различных температурах.

2. Восстановление ЗХВК самой пористой углеродной матрицей СС-2.0.

1. Навеску ПУМ СС-2.0 пропитывали по влагеомкости капельным методом водным раствором ЗХВК и выдерживали при температурах 5–20°С. После пропитки образец отмывали и сушили на воздухе. Далее проводили восстановление полученного полупродукта щелочным раствором гидразина. После восстановления образец промывали и отфильтровывали. Образец сушили в термощафе. По данной методике получены образцы 1, 3, 4, которые отличаются температурой процесса и параметрами отмывки.

2. Навеску ПУМ СС-2.0 пропитывали по влагеомкости капельным методом водным раствором ЗХВК при температуре 20°С. Далее полученный образец сушили на воздухе. По данной методике получен образец 2.

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУР). Рентгенографические исследования проводились на аппаратах ДРОН-3 (РФА) и КРМ-1 (МУРР) в медном излучении

($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ Å}$). Средние размеры кристаллитов золота рассчитывали по уширению дифракционных профилей $\text{Au}(111)$ при 38,19 градусов 2θ по формуле Шеррера. Функции распределения неоднородностей по размерам (в интервалах 0–50 нм и 0–500 нм) рассчитывали по кривым малоуглового рассеяния рентгеновского излучения.

В работе исследовано влияние условий получения НМУК на их размерные характеристики. Рентгенограммы композитов представлены на рис. 1.

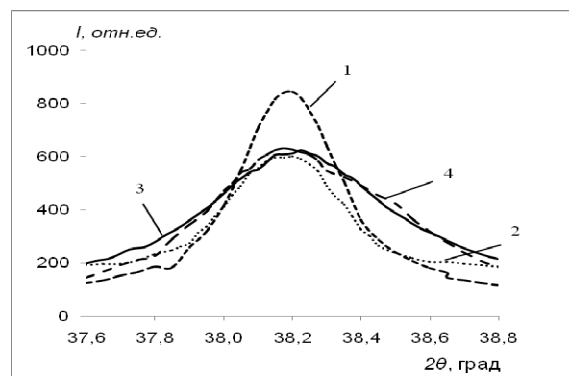


Рис. 1. Рентгенограммы образцов нанокompозитов с выделением основного пика $\text{Au}(111)$

В результате импрегнирования пористой углеродной матрицы раствором золотохлористоводородной

кислоты он может проникать как в поры углеродной матрицы, так и находиться на внешней поверхности. Далее проводили восстановление ЗХВК до металлического золота.

В первой серии экспериментов проводили восстановление HAuCl_4 гидразингидратом в щелочной среде (рис. 1, обр. 1). Согласно рентгенограмме, золотохлористоводородная кислота полностью восстанавливается до металлического золота. Размер кристаллитов металлического золота, рассчитанный по уширению пика $\text{Au}(111)$, составил 35 – 40 нм.

Из литературных данных известно, что активированный углерод способен восстанавливать ЗХВК до металлического золота.

Нами также был проведен эксперимент для определения восстановительной способности пористой углеродной матрицы СС-2.0 по отношению к ЗХВК при различных температурах (20 и 60°С). Установлено, что даже при комнатной температуре в течение суток происходит практически полное восстановление ЗХВК до металлического золота (рис. 1, обр. 2). Нами было предположено, что восстановительная способность матрицы, в основном, обусловлена функциональными группами (карбоксильными, карбонильными, фенольными и др.). Это может быть объяснено тем, что многие органические кислоты (щавелевая, лимонная и др.), соединения с фенольными группами (гидрохинон, пирогаллол, резорцин), альдегиды (формальдегид, глюкоза – углевод с карбонильной группой) способны восстанавливать соединения золота до металлического золота. Средний размер кристаллитов металлического золота составил 30 – 35 нм.

Меньшая интенсивность полос обусловлена тем, что содержание золота в образце 1 – 10 %, в остальных случаях – не более 5 %. Более высокая дисперсность может быть обусловлена как уменьшением содержания золота, а следовательно, уменьшением агломерации, так и более низкой температурой процесса.

Так как дисперсность металлического золота недостаточно высокая, что может быть обусловлено образованием агломератов на внешней поверхности углеродной матрицы и в более крупных мезо- и макропорах, нами была проведена серия экспериментов с отмывкой избытка ЗХВК с внешней поверхности матрицы. В результате, основная часть ЗХВК должна остаться в порах, откуда вымывание идет гораздо медленнее.

На рис. 1 приведены также рентгенограммы образцов 3 и 4, полученных восстановлением золотохлористоводородной кислоты преимущественно в порах углеродной матрицы при 0 – 5°С и 20 – 25°С соответственно. Для преимущественного заполнения пор по сравнению с восстановлением на внешней поверхности матрицы, после пропитки избыток ЗХВК удаляли с поверхности промывкой ацетоном. На рентгенограммах видно значительное уширение дифракционных профилей по сравнению с рентгенограммами образцов 1 и 3. Следовательно, средний размер кристаллитов золота значительно уменьшился (до 15 – 20 нм).

На рис. 2 и 3 приведены функции распределения частиц по размерам в области наименьших размеров (до 50 нм) и в области наибольших размеров (до 500 нм) соответственно.

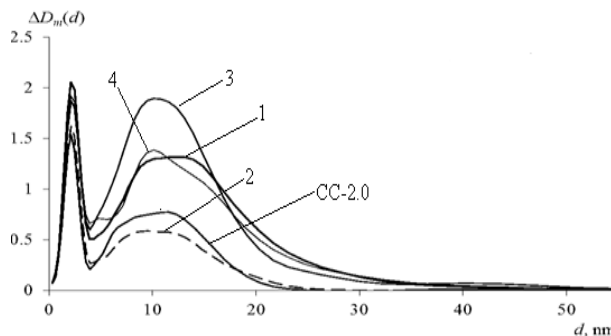


Рис. 2. Функции распределения неоднородностей по размерам в исходной пористой углеродной матрице СС-2.0 и в полученных композитах в области наименьших размеров частиц (до 50 нм)

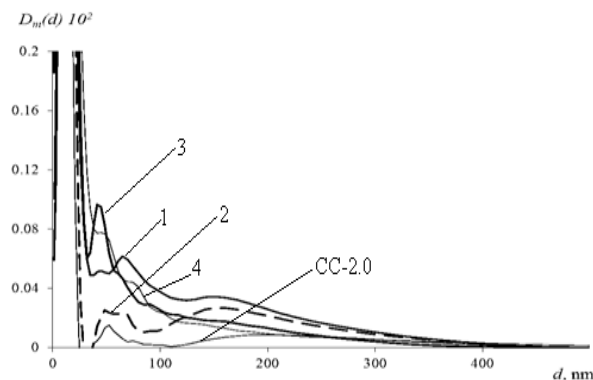


Рис. 3. Функции распределения неоднородностей по размерам в исходной пористой углеродной матрице СС-2.0 и в полученных композитах в области наибольших размеров частиц (до 500 нм)

Очевидно, что в области меньших размеров неоднородностей МУРР композитов наиболее точно повторяет рельеф матрицы образца 2. Это по всей вероятности обусловлено тем, что время пропитки в данном случае максимальное (более 10 часов, до высыхания образца), в результате ЗХВК лучше проходит в поры. В области больших размеров (более 100 нм) размеры неоднородностей для образца 2 выше вследствие образования на поверхности агломератов золота.

В целом для не отмываемых образцов 1 и 2 в области больших размеров неоднородностей (более 100 – 200 нм) интенсивность рассеяния увеличивается, а для отмываемых образцов 3 и 4 при размерах частиц (более 200 – 250 нм) функции распределения для композита и для матрицы сливаются. Следовательно, в процессе отмывки с поверхности удаляется часть ЗХВК, в результате на поверхности частиц меньше, они меньше агломерируются и образуется меньше крупных агломератов.

Предполагается, что в композитах 1 и 2 металлическое золото располагается в порах и на поверхности

углеродной матрицы. В композитах 3 и 4 преимущественно в порах.

Заключение

1. Получены нанокомпозиты на основе мезопористой углеродной матрицы СС-2.0 восстановлением золотохлористоводородной кислоты гидразингидратом в порах и на поверхности пористого углеродного материала. Содержание золота в композитах 5 – 10 %.

2. На основании данных РФА установлено, что золотохлористоводородная кислота полностью восстанавливается до металлического золота, средний размер кристаллитов металлического золота в нанокомпозитах, полученных без предварительной отмывки, составил 30 – 35 нм, а для композитов с предварительной отмывкой ацетоном – 15 – 20 нм.

Литература

1. Чесноков, Б. Н. Приготовление металлосодержащих углеродных материалов из расширенных графитов и растворов целлюлозы / Б. Н. Чесноков, Н. В. Микова, Н. М. Кузнецов // IV Междунар. конф. Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология («Композит-2007»). – Саратов, 3 – 6 июля 2007. – Саратов: Изд-во СГТУ, 2007. – С. 404 – 407.
2. Способ получения углеродного анодного материала: пат. № 2370437 Рос. Федерация. – № 2008132593/15: заявл. 06.08.08; опубл. 20.10.09. – Бюл. № 26.
3. Суздаев, И. П. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах / И. П. Суздаев. – М.: URSS, 2012. – 480 с.
4. Катализатор разложения углеводородов на водород и углеродный материал, и способ его получения: пат. № 2064831 Рос. Федерация. – № 94007546/04: заявл. 01.03.1994; опубл. 10.08.1996. – Бюл. № 23.
5. Металл-углеродный катализатор: пат. № 2096083 Рос. Федерация. – 94017120/04: заявл. 10.05.1994; опубл. 20.11.1997. – Бюл. № 18.
6. Композитный углеродсодержащий носитель и способ его получения: пат. № 2160631 Рос. Федерация. – 99111381/12: заявл. 28.05.1999; опубл. 20.12.2000. – Бюл. № 28.
7. Чесноков, В. В. Особенности механизма образования углеродных нанонитей с различной кристаллографической структурой из углеводородов на катализаторах содержащих металлы подгруппы железа / В. В. Чесноков, Р. А. Буянов // Критические технологии. Мембраны. – 2005. – № 4(28). – С. 75 – 79.
8. Sajitha, E. P. Subramanyam. Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon / E. P. Salitha, S. V. Prasad // Carbon. – 2004. – V. 42. – P. 2815 – 2820.
9. Tsai, S. H. A novel technique for the formation of carbon-encapsulated metal nanoparticles on silicon / S. H. Tsai, C. L. Lee, C. W. Chao [et al.] // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 775 – 785.
10. Konno, T. J. Structure and magnetic properties of co-sputtered Co/C thin films / T. J. Konno, K. Shoji, K. Sumiyam [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials/ – 1999. – V. 195. – P. 9 – 18.
11. Багдасарова, К. А. Металл-углеродные магнитные нанокомпозиты на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / К. А. Багдасарова / Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. Физ. фак. – М., 2008. – 146 с.
12. Seung, J. L. Synthesis of highly stable graphite-encapsulated metal (Fe, Co and Ni) nanoparticles / J. L. Seung, Jung Jongjin, MiAe Kim // J. Mater. Sci. V47 (2012). – P. 8112 – 8117.
13. Cretu, J. A. Demortiere. Electron beam-induced formation and displacement of metal clusters on graphene, carbon nanotubes and amorphous carbon / J. Cretu, A. Rodriguez-Manzo // Carbon. – 2012. – V. 50. – P. 259 – 264.
14. Yang, Xiao Wei. Study on Characterization and Growth Mechanism of Pt/Onion-like Fullerenes Catalyst / Xiao Wei Yang, Guo JunJie, Wang Xiao-Min // Acta Phys. – Chim. Sin., 2006. – V. 22(8). – P. 967 – 971.
15. Манина, Т. С. Переработка низкосортных окисленных углей с получением высокоэффективных углеродных сорбентов / Т. С. Манина, Н. И. Федорова, С. А. Семенова [и др.] // Кокс и химия. – 2012. – № 3. – С. 43 – 46.

Информация об авторах:

Павелко Нина Витальевна – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, 8-904-576-50-11, n-pavelko-n2013@yandex.ru.

Nina V. Pavelko – post-graduate student at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Сименюк Галина Юрьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории неорганических наноматериалов Института углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 8 (3842) 36-31-89, galina-simenyuk@yandex.ru.

Galina Yu. Simenyuk – Candidate of Chemistry, Researcher at the Laboratory for Inorganic Nanomaterials, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Манина Татьяна Сергеевна – аспирант лаборатории катализа в углехимии Института углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 8 (3842) 36-86-97, kuklesh@mail.ru.

Tatiana S. Manina – post-graduate student at the Laboratory of Catalysis in Coal Chemistry, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Пугачёв Валерий Михайлович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 58-05-91, vm1707@mail.ru.

Valery M. Pugachev – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Додонов Вадим Георгиевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела КемГУ, 8 (3842) 58-05-91, 233191@mail.ru.

Vadim G. Dodonov – Candidate of Physics and Mathematics, Senior Researcher at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Захаров Юрий Александрович – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, 8 (3842) 58-05-91, zaharov@kemsu.ru.

Yury A. Zakharov – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

УДК 622.33:662.611.2:001.891.574

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

A. N. Saliev, A. G. Levchenko, R. E. Yakovenko, G. B. Narochny, N. D. Zemlyakov, A. P. Savostyanov

LABORATORY UNIT FOR CARBON-CONTAINING MATERIALS GASIFICATION UNDER PRESSURE

A. N. Saliev, A. G. Levchenko, R. E. Yakovenko, G. B. Narochny, N. D. Zemlyakov, A. P. Savostyanov

Предоставленные результаты получены в рамках выполнения научно-исследовательских работ по Государственному контракту № 14.516.11.0052.

Создана лабораторная установка, позволяющая исследовать процесс слоевой газификации угля и углеродсодержащих материалов в широком диапазоне технологических параметров. Дано описание ее основных узлов и элементов, методик проведения эксперимента и анализа продуктов газификации. Приведены данные по исследованию процесса газификации углей различных стадий метаморфизма.

A laboratory unit allowing investigation of the process of layered gasification of coal and carbon-containing materials in the wide range of technological parameters was developed. The description of its major components and nodes, experimental techniques and analysis of gasification products is applied. The data about investigation of the gasification process of different coal ranging are given.

Ключевые слова: углеродсодержащие материалы, газификация, лабораторная установка, методика эксперимента.

Keywords: carbon-containing materials, gasification, laboratory unit, experimental techniques.

Уголь в современном мировом топливно-энергетическом комплексе используется в основном как универсальный энергоноситель, а так же как источник сырья для производства кокса и химических продуктов коксования. Мощности по его добыче в значительной степени опережают спрос энергетического угольного рынка.

Для развития топливно-энергетического комплекса необходим поиск эффективных технологий, обеспечивающих получение не только тепловой энергии, но и широкого спектра продуктов и сырья для промышленности.

Одним из перспективных направлений переработки угля является его газификация для получения синтез-газа, который применяется как сырье в химической промышленности, а так же может использоваться в энергетике для получения электроэнергии в газотурбинных установках.

Исследование процесса газификации в промышленных и полупромышленных условиях является затруднительным, так как требует большого количества энергии и массовых потоков реагентов.

В связи с этим в ЮРГТУ (НПИ) создана лабораторная установка для исследования процесса газификации углеродсодержащих материалов, которая позволяет организовывать процесс в широком диапазоне технологических параметров: состав и расход газифицирующих агентов, скорость подачи угля и удаления золы, использование повышенного давления (до 3 МПа), температуры (до 1100⁰С), катализаторов и активирующих добавок. Основным режимом работы установки является противоток.

Выбор приборов контроля и регулирования осуществлён с учётом возможных пределов изменения технологических параметров процесса.

Основными элементами и системами установки являются:

- газификатор с системой ввода угля и вывода золы;
- узел генерации водяного пара и приготовления газофазного дутья;
- узел охлаждения генераторного газа и выделения конденсированных продуктов;
- система контроля и регулирования технологических параметров.

С учетом имеющегося мирового опыта слоевой газификации в установке реализован процесс со стационарным слоем топлива.

Состав газифицирующих агентов выбирают, прежде всего, в зависимости от требований, предъявляемых к составу газообразных продуктов. В лабораторной установке возможно проведение исследований с использованием различных газифицирующих агентов: пар, кислород, воздух, уголекислота, а также использование метана и более высокомолекулярных углеводородов.

Возможность комбинирования окислителей и газовых добавок позволяет исследовать газификацию углей почти всех марок, снизить затраты на получение генераторного газа и получать химические продукты с минимальным количеством стадий.

Основная сложность при проведении эксперимента состоит в поддержании постоянных значений установленных первоначально соотношений твердой (угля) и газообразной фаз. Колебания этого соотношения приводят к существенным изменениям состава генераторного газа.

В лабораторной установке предложен газогенератор шахтного типа. В верхней и нижней части газогенератора имеются устройства для подачи угля, пара, кислорода, водорода и др. газов и отвода продуктов газификации – генераторного газа и золы.

Подача углеродсодержащего материала в газогенератор осуществляется за счет шнекового дозатора. Редуктор и двигатель установлены на специальной раме, которая с помощью крепежных болтов смонтирована на крышке дозатора. Отвод золы производится через шлюз. Конструктивно предусмотрен запас прочности элементов установки, гарантирующих сохранение прочности до 5 МПа. Горячие поверхности теплоизолированы. Установка помещена за защитный экран. Элементы контроля и управления выведены на щит.

Узел генерации водяного пара и приготовления газофазного дутья состоит из напорного бака и парогенератора. Напорный бак состоит из герметичной ёмкости для воды объёмом $9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ из расчёта суточной непрерывной работы газогенератора. В верхней части ёмкости расположены заливная горловина для воды и штуцер для ввода азота. Азот предназначен для создания избыточного давления в ёмкости и перекачивания воды в парогенератор. Регулирование и контроль расхода воды осуществляется по расходомеру, расположенному между ёмкостью и парогенератором. Парогенератор представляет собой замкнутый объём, заполненный металлическими пластинами для увеличения поверхности тепло-массообмена. Верхняя часть снабжена штуцером для вывода гене-

рируемого пара и карманом для термопары. В нижней части расположен штуцер для подвода воды. Подача генерируемого водяного пара и других окислителей (кислород, воздух, диоксид углерода и т. д.) происходит через смеситель, расположенный перед входом в газификатор.

Узел охлаждения генераторного газа и выделения конденсированных продуктов состоит из сепаратора – холодильника, который представляет собой охлаждаемый цилиндрический сосуд, в который поступает горячий генераторный газ. Ввод газа предусмотрен в верхней части сборника и выполнен тангенциально к обечайке цилиндра с целью равномерного распределения его вдоль охлаждаемой стенки. В верхней части сборника имеется штуцер для отвода газовой фазы. К нижнему отверстию штуцера приварена отводная газовая трубка на $2/3$ высоты сборника. Нижняя часть сборника конусообразная, имеет штуцер для удаления конденсированных продуктов газификации. Объём сборника равен $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Лабораторная установка характеризуется следующими параметрами: температура в реакторе до 1100°C , рабочее давление до 3 МПа; температура в парогенераторе – $150 - 200^\circ\text{C}$. Сепаратор-холодильник обеспечивает охлаждение парогазовых продуктов газификации до комнатной температуры, а также отделение влаги и других низкокипящих жидких веществ. Интервал дозирования реагентов: угля от 0,5 до 2,5 кг/ч; кислорода от 100 до 700 л/ч; пара от 100 до 1000 г/ч.

При выборе гранулометрического состава исследуемых углей учитывали, что при проведении процесса газификации в плотном слое топлива соотношение максимальных и минимальных размеров частиц должны быть не более 2:1. Рекомендуемый размер частиц для антрацита составляет 6 мм, для малопрочных углей – 25 мм. Гранулометрический состав исследуемых образцов углей изменяли в пределах от 1 до 3 мм. Соотношение частиц размера 2 – 3 мм и 1 – 2 мм составляло 2:1.

Для контроля температуры используются термопары. Вторичными приборами (терморегуляторы «Термодат») являются потенциометры с цифровой индикацией и возможностью преобразования аналогового сигнала в цифровой. Регулировка температуры происходит в основном за счёт электронагревательных элементов. Давление в установке поддерживается с помощью редукторов давления газов и регулятора давления, позволяющего обеспечить постоянство давления во всём диапазоне расходов газов. Контроль давления производится манометром образцовым. Регулирование и контроль расхода газов ведется с помощью регулятора массового расхода компании Bronkhorst.

Процесс дозирования угля ведется при помощи блока управления, на котором расположены: счетчик оборотов шнека, задатчик числа оборотов и таймер автоматического прекращения процесса дозирования.

Качественный и количественный анализ газовой фазы проводится в соответствии с ГОСТ 23781-87, горючих природных газов, содержащих углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_6$ и сухого газа, содержащего углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_5$ и неуглеводородные компоненты – по ГОСТ

14920-79 на хроматографе Кристалл-5000. Отбор проб и хроматографический анализ синхронизирован во времени. Измерения и отбор проб производится после выхода установки в стационарный режим, что фиксируется по отсутствию изменения температуры. Конденсированные продукты (надсмольная вода) с помощью экстракции растворителем разделяются на органическую и неорганическую часть, состав которых определяется на хромато-масс-спектрометре Agilent 7890 с масс-детектором 5975С и титрованием при использовании стандартных методик определения карбонатов, аммиака и сероводорода соответственно. Твердые продукты (зола) исследуются с помощью рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) на рентгеновском спектрометре ARLQUANTX.

В надсмольной воде, образующейся в процессе газификации, определяли состав неорганической и

органической составляющих. По химическому составу в надсмольной воде имеются соли, в которых аммиак связан со слабыми кислотами. К таким солям относятся $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 . Эти соли образуются в результате поглощения аммиака из продуктов газификации конденсатом и последующей нейтрализации растворенного аммиака диоксидом углерода, входящим в состав продуктов газификации. Кроме аммиачных солей, в надсмольной воде содержатся н-алканы, легкие масла, фенолы, пиридин, нафталин.

Для определения связанного аммиака использовали разложение его солей более сильным основанием – гидроксидом натрия.

На рисунке 1 представлена технологическая схема лабораторной установки по исследованию процесса газификации углеродсодержащих материалов.

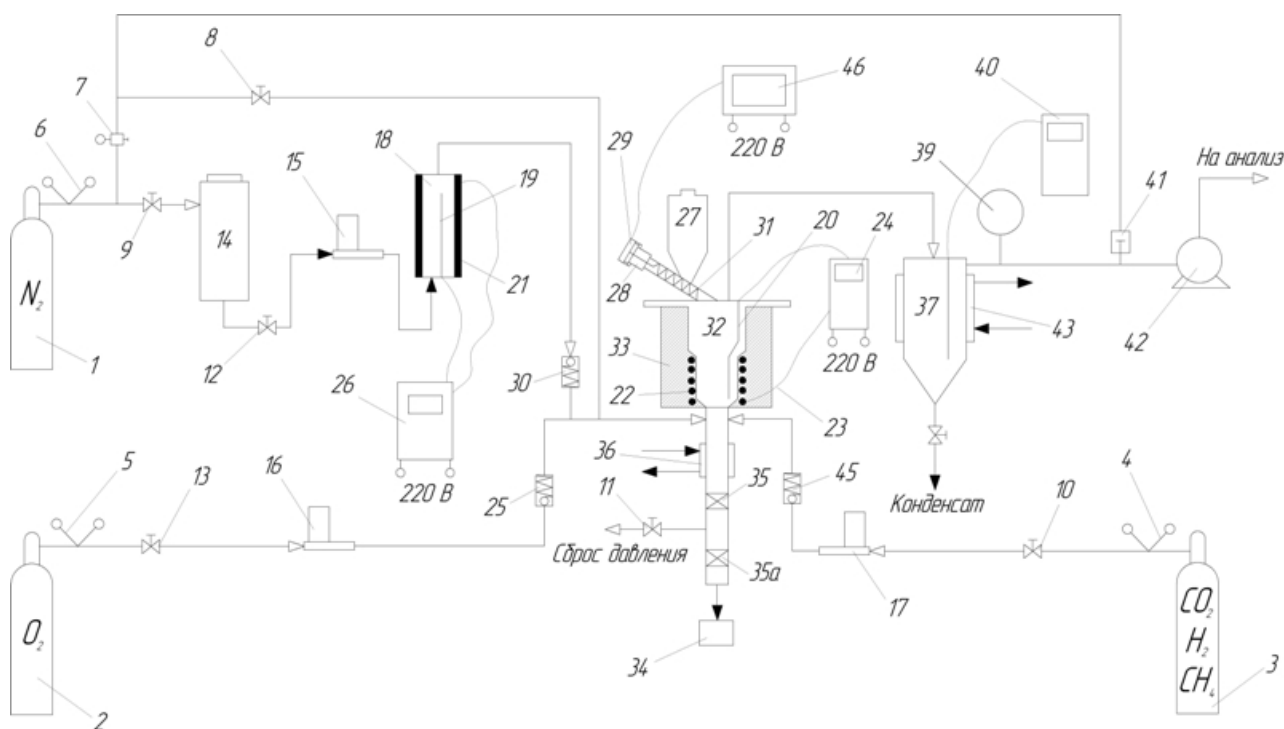


Рис. 1. Схема лабораторной установки газификации углеродсодержащих материалов: 1 – 3 – газовые баллоны; 4 – 6 – редукторы; 7, 41 – регуляторы давления; 8 – 13, 38, 44 – запорные вентили; 14 – напорный бак; 15 – 17 – ротаметры; 18 – испаритель; 19, 20 – термопары; 21, 22 – нагревательные элементы; 23, 40 – регуляторы температуры; 24, 26 – блоки контроля и регулирования температуры; 25, 30, 45 – обратные клапаны; 27 – бункер загрузки угля; 28, 36, 43 – холодильники; 29 – редуктор; 31 – шнековое загрузочное устройство; 32 – газогенератор; 33 – изоляция; 34 – бункер золы; 35, 35а – краны; 37 – сепаратор-холодильник; 39 – манометр; 41 – регулятор давления; 42 – газовый счетчик; 46 – блок управления

Технологическая схема лабораторной установки газификации углеродсодержащих материалов состоит из блока подготовки реагентов, газификатора и блока выделения конденсированных продуктов.

Блок подготовки газа включает баллоны, содержащие азот, кислород, диоксид углерода и газофазные углеводороды, а также узел приготовления газофазного дутья. Каждый баллон имеет регулировочный редуктор. Азот используется для создания давления в системе и газовой подушки в напорном баке воды для подачи в парогенератор. Вода через расходомер поступает в парогенератор, где генерируется пар, кото-

рый через обратный клапан смешивается с другими газами, которые также проходят через расходомер и обратный клапан. Испаритель помещен в электропечь, с помощью которой устанавливается температура, необходимая для получения водяного пара требуемых параметров.

Блок газификации состоит из шнекового дозатора, холодильников, а также шлюза выгрузки золы из реактора. Реактор-газификатор конструктивно имеет две зоны, реакционную и сепарационную, и выполнен из жаропрочной нержавеющей стали X18H9T.

Блок для сбора продуктов газификации представлен сепаратором, снабженным водяной рубашкой, температура внутри которого контролируется с помощью термодары и потенциометра. Тангенциальный ввод продуктов газификации в сепаратор позволяет эффективно отделять конденсируемые продукты. Газ из сепаратора проходит через регулятор давления и поступает в газовый счетчик. Перед газовым счетчиком производится отбор проб газа для хроматографического анализа.

Один цикл исследования занимает от 1 до 5 часов с момента выхода установки на стационарный режим, причем его продолжительность зависит от объема загруженного угля и выбранных технологических режимов. Подготовка установки к пуску занимает 2 часа, в целом длительность одного цикла исследования длится до 7 часов. Изменения технологических параметров позволяет снимать за один эксперимент несколько технологических точек, количество которых будет зависеть от продолжительности самого цикла исследования.

Целью исследования процесса газификации угля является получение данных:

- для материального баланса в стационарном установившемся процессе, протекающем в непрерывном режиме;
- о влиянии количественных и качественных характеристик углеродсодержащих материалов на процесс газификации (для отдельных видов топлив, комбинаций топлив, разного фракционного состава, влажности, зольности, активирующих добавок и катализаторов);
- о влиянии видагазифицирующего агента (кислород, воздух, диоксид углерода, оксиды азота, во-

дяной пар, комбинация окислителей) на состав продуктов газификации;

- о технологических параметрах газификации: состав получаемого газа (в об. %), интенсивность процесса (в кг топлива на м² сечения газогенератора в час; м³ дутья на м² сечения газогенератора в час; м³ сухого газа или смеси CO + H₂ на 1 кг углеродсодержащего материала), тепловое напряжение процесса (в кДж на м³ объема газогенератора).

В качестве примера ниже приведены данные по исследованию процесса газификации углей марки А Гуково-Грязновского месторождения Восточного Донбасса и угля марки Б2 Харанорского месторождения Южно-Якутского угленосного бассейна. Исследования выполнены при температуре 950°С, давлении 0,1 МПа и отношении H₂O/O₂/C=2:1:3. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Анализ данных процесса газификации показывает, что степень газификации угля марки Б2 значительно выше, чем для угля марки А. Соотношение H₂:CO возрастает от 0,9 для угля марки А до 1,6 для угля марки Б2.

Высокая степень газификации угля марки Б2 вызвана различным строением кристаллической решетки и составом органической и неорганической части углей, которые определяются стадией метаморфизма. Угли последней стадии метаморфизма (марка А) характеризуются жесткой кристаллической решеткой, большим содержанием углерода в органической части и малым содержанием примесей. В таблице 2 приведен материальный баланс процесса газификации для угля марки А.

Таблица 1

Экспериментальные данные

Марка угля	Состав генераторного газа, %					Показатели процесса газификации		
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	Выход газа, м ³ /кг	Степень газификации, %	Интенсивность, кг/м ² ч
А	38,2	39	18,2	1,4	3,1	2,2	87,1	670,0
Б2	43,4	27,2	21,1	5,2	3,1	1,5	99,0	761,0

Таблица 2

Материальный баланс

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Масса, г	№ п/п	Наименование	Масса, г
1.	Уголь, в т. ч.: – минеральная часть, – летучие, – углерод (связанный), – вода.	1000 100 60 780 60	1.	Генераторный газ в т. ч.: – H ₂ – CO – CO ₂ – CH ₄ – N ₂	2010 73,8 1055 774,4 22,4 85,2
2.	Кислород техн., в т. ч.: – кислород, – азот.	662 582,3 80	2.	Зола	100
3.	Вода.	976,8	3.	Непрореагировавший углерод.	101
			4.	Надсмольная вода.	420
	Итого	2629,8		Итого	2631

Информация об авторах:

Салиев Алексей Николаевич – аспирант кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института), Anex1988@mail.ru.

Alexey N. Saliev – post-graduate student at the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds, Organics, Physical and Colloid Chemistry, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute).

Левченко Александр Геннадьевич – ведущий инженер кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института), 8-951-507-53-05, alexleva@mail.ru.

Alexander G. Levchenko – Chief Engineer at the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds, Organics, Physical and Colloid Chemistry, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute).

Яковенко Роман Евгеньевич – аспирант кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института), jakovenko@lenta.ru.

Roman E. Yakovenko – post-graduate student at the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds, Organics, Physical and Colloid Chemistry, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute).

Нарочный Григорий Борисович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии неорганических и органических веществ Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института), narochgb@bk.ru.

Grigory B. Narochny – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor at the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds, Organics, Physical and Colloid Chemistry, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute).

Земляков Николай Дмитриевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии неорганических и органических веществ Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института).

Nikolay D. Zemlyakov – Candidate of Technical Science, Assistant Professor at the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds, Organics, Physical and Colloid Chemistry, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute).

Савостьянов Александр Петрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института), savost@hotmail.ru.

Alexander P. Savostianov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds, Organics, Physical and Colloid Chemistry, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute).

УДК 543

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ В СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ МЕДИ И МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА**

Е. Н. Свиридова, Н. В. Иванова

**ANALYTICAL CONTROL IN THE SYNTHESIS OF NANO-SCALE SYSTEMS
BASED ON COPPER AND THE IRON GROUP METALS**

E. N. Sviridova, N. V. Ivanova

Наноразмерные металлические системы на основе меди и металлов подгруппы железа широко применяются в качестве магнитных систем и катализаторов. При создании наноматериалов необходимо контролировать содержание указанных металлов на каждом этапе синтеза. В работе представлены результаты экспериментального выбора условий пробоподготовки и определения содержания меди и никеля при совместном присутствии спектрофотометрическим методом, никеля на пористых углеродных матрицах методом комплексонометрического титрования. Рассмотрена возможность инверсионно-вольтамперометрического определения железа, кобальта и никеля с использованием графитовых электродов.

Nanosized metal systems based on copper and the iron group metals are widely used as magnetic systems and catalysts. There are various methods of the nanomaterial preparation, but any of them requires the control of the above-mentioned metals in the starting compounds, intermediate and final products of the synthesis. In this work the sample preparation and determination procedures were tested for the copper-nickel system by means of spectrophotometry method, for nickel on porous carbon – by means complexometric titration. The possibility of the individual voltammetric determination of the iron group metals using the graphite electrodes was investigated.

Ключевые слова: наноразмерные системы, железо, кобальт, никель, спектрофотометрия, комплексометрический метод, вольтамперометрия.

Keywords: nanoscale systems, iron, cobalt, nickel, spectrophotometry, complexometric titration, stripping voltammetry.

Наноразмерные металлические системы на основе меди и металлов подгруппы железа широко применяются в качестве магнитных систем и катализаторов. Существуют различные методы синтеза наноматериалов [1], включая нанесение на пористые углеродные носители, однако любой из них сопряжен с необходимостью контролировать содержание указанных металлов в исходных и промежуточных соединениях, промывных водах, а также в конечных продуктах синтеза. При выборе метода анализа необходимо учитывать специфику объектов, а также ожидаемый уровень концентраций определяемых веществ. Целью настоящей работы является экспериментальный выбор условий пробоподготовки и определения содержания меди, никеля, кобальта и железа в наноразмерных системах.

Экспериментальная часть

Для определения меди и никеля при совместном присутствии в наноразмерных порошках бинарной системы никель-медь, полученных методом жидкофазного восстановления [2], использован метод безреагентной спектрофотометрии. Учитывая заведомо высокие концентрации ионов металлов, аналитическим сигналом в данном случае являлось собственное поглощение растворов азотнокислых солей меди и никеля. Выбор оптимальной длины волны производили по спектрам поглощения индивидуальных веществ, зарегистрированных в интервале длин волн 325 – 1000 нм с использованием спектрофотометра ПЭ-5400В. Из рис. 1 видно, что в области 800 нм происходит перекрывание спектров, однако наличие полосы поглощения при 400 нм делает возможным учет вклада собственного поглощения аквакомплексов никеля при анализе проб бинарной системы.

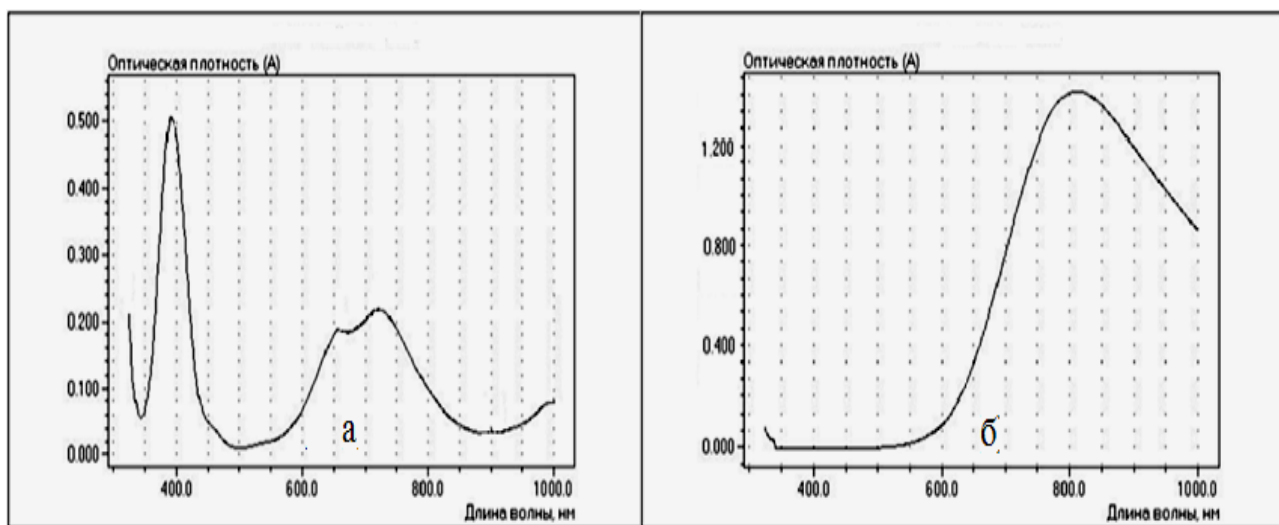


Рис. 1. Спектры поглощения 0,1 М растворов нитрата никеля (а) и нитрата меди (б)

Зависимости оптической плотности от концентрации стандартных растворов нитратов никеля и меди при их индивидуальном присутствии прямолинейны в рассмотренной области концентраций от 0,01 до 0,1 моль/л (рис. 2, 3). Учитывая значения экспериментально определенных молярных коэффициентов поглощения, формулу для расчета результатов определения по двум значениям оптической плотности про-

бы (А при 400 и 800 нм) можно представить следующим образом:

$$c_{Ni} = \frac{A^{400}}{4,68} \text{ (моль / л);}$$

$$c_{Cu} = \frac{A^{800} - 0,97c_{Ni}}{14,72} \text{ (моль / л).}$$

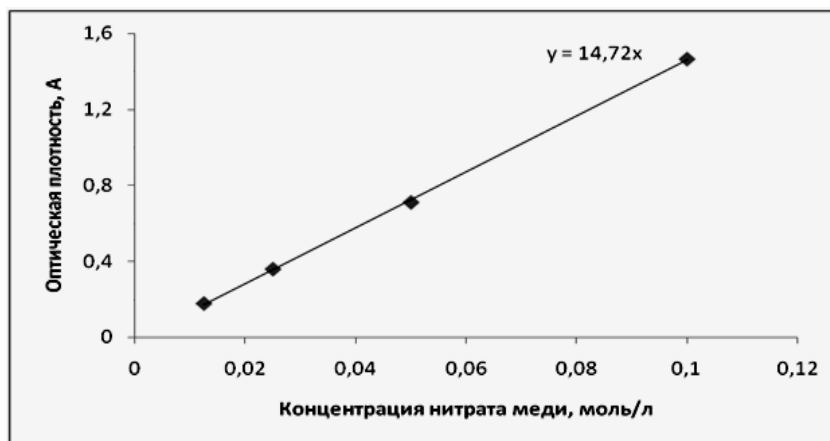


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации ионов меди при длине волны 800 нм

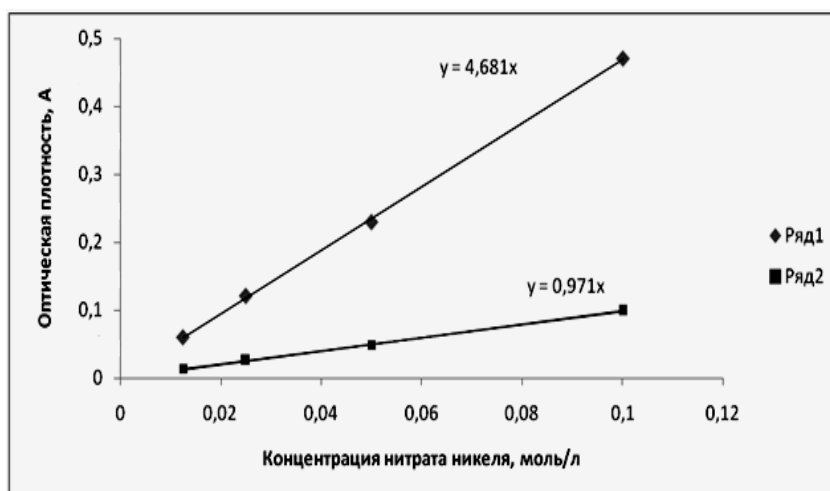


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от концентрации ионов никеля при длине волны: 1 – 400 нм; 2 – 800 нм

Анализ модельных смесей с различными соотношениями ионов никеля и меди (от 1:1 до 9:1) продемонстрировал удовлетворительное соответствие введенных и найденных концентраций металлов и, следовательно, подтвердил возможность спектрофотометрического анализа вышеупомянутых объектов.

Разложение проб наноразмерных порошков никель-медь проводилось эквивалентным количеством раствора азотной кислоты (1:1) при нагревании. В процессе пробоподготовки важно полностью удалить из раствора окислы азота, окраска которых мешает определению. Проведен анализ образцов наноразмерных систем с различными предполагаемыми соотношениями Cu:Ni. Установленные по предлагаемой методике соотношения концентраций металлов отклоняются от заложенных при синтезе не более чем на 3 %.

При исследовании процессов осаждения никеля на наноструктурные мезопористые углеродные матрицы необходимо анализировать воды, получаемые после промывания образцов. Подходящим для достижения этой цели является комплексонометрический метод, экспрессный и не требующий использования дорогостоящего оборудования. Никель, так же как

кобальт и медь, можно определить прямым методом с мурексидом в качестве индикатора [3]. При титровании растворов с $pH > 7$ наиболее четкое изменение окраски происходит только в сильнощелочных растворах. В отличие от кобальта и меди никель можно определять в присутствии большого количества аммиака, а при титровании в кислой среде определению никеля не мешают даже щелочноземельные металлы.

Предлагаемая методика анализа заключается в следующем: аликвотную часть раствора, полученного после промывания углеродной матрицы, нейтрализуют раствором NaOH или аммиака по метиловому красному (небольшое количество этого индикатора не мешает последующему определению никеля). К раствору добавляют раствор хлористого аммония, раствор индикатора и концентрированный раствор аммиака до появления желтой окраски. Сначала раствор приобретает оранжевую окраску и только затем – желтую. Далее раствор нагревают до $\sim 40^\circ C$ и титруют раствором ЭДТА до резкого изменения окраски с желтой на фиолетово-голубую. Установлено, что методика позволяет уверенно определять содержание никеля в промывных водах на уровне 150 мг/л. Статистическая обработка данных титриметрических опре-

делений показывает удовлетворительную сходимость результатов – значение относительного стандартного отклонения не превышает 1,2 %. В указанных условиях проведен анализ серии проб и выбран режим проведения отмывки образцов пористых углеродных материалов после их модификации солями никеля.

Контроль низких содержаний железа, кобальта и никеля должен проводиться с использованием высокочувствительных методов анализа, в данном случае оптимальным является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), так как кроме анализа растворов, он может применяться для фазового анализа порошков наноразмерных систем, введенных в материал индикаторного электрода. Для выбора условий определения (фоновый электролит, материал электрода, параметры вольтамперометрирования) необходимо изучение электрохимического поведения указанных металлов.

Как показывает анализ литературных данных [4 – 7], протекание электродных процессов с участием железа, кобальта и никеля сопряжено с определенными трудностями, связанными с необратимым восстановлением и формированием окисных слоев, поэтому в качестве электролитов предпочтительно использовать комплексообразующие среды, обладающие буферным действием. Экспериментально исследована возможность определения железа, кобальта и никеля в рас-

творках аммиачного, боратного и тартратного буферных растворов ($\text{pH} = 9$).

Работа проводилась методом постоянноточковой анодной инверсионной вольтамперометрии на полярографе ПУ – 1 с интерфейсным модулем «Графит» в трёхэлектродном режиме. В качестве индикаторного использовали дисковый графитовый электрод, вспомогательного – цилиндрический стеклоуглеродный, сравнения – хлоридсеребряный в 0,1 М растворе хлорида калия. Электроосаждение вели при потенциале – 1,6 В; скорость линейной развертки потенциала составляла 100 мВ/с.

В аммиачном буферном растворе были зарегистрированы вольтамперные кривые индивидуального окисления никеля и кобальта при варьировании концентраций соответствующих ионов. Как видно из рис.4, потенциалы пиков равны -0,43 В и -0,38 В соответственно. Пик окисления кобальта осложнен дополнительным пиком в области нисходящего плеча. Зависимости токов пиков от концентрации линейны, однако характеризуются значительным по величине отрезком, отсекаемым на оси ординат. Подобный вид калибровочных зависимостей характерен для инертных электродов и объясняется наличием затруднений при кристаллизации металлов на стадии электронакопления. Как и следовало ожидать, процессов окисления-восстановления, протекающих с участием железа, в данных условиях зафиксировать не удалось.

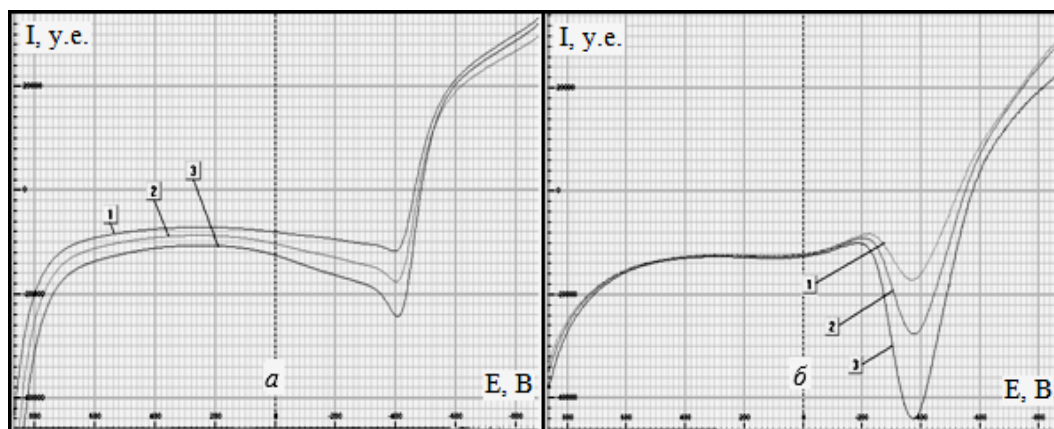


Рис. 4. Вольтамперные кривые окисления осадков никеля (а) и кобальта (б) в 0,1 М раствор аммиачного буфера; $c(\text{Me}^{2+})$: 1 – 5; 2 – 7; 3 – 10 мкМ

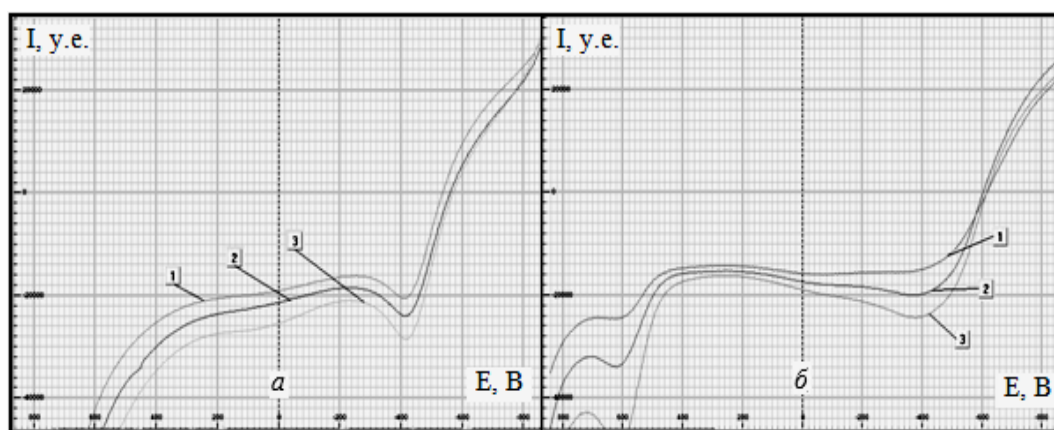


Рис. 5. Вольтамперные кривые окисления осадка никеля (а) и кобальта (б) в боратный буферный раствор, $c(\text{Me}^{2+})$: 1 – 5; 2 – 7; 3 – 10 мкМ

В случае индивидуального осаждения металлов из боратного буферного раствора наблюдаются аналогичные закономерности. Потенциалы пиков окисления никеля и кобальта, также как и в аммиачной среде, составляют -0,43 В и -0,38 В соответственно, но в данном случае в области потенциалов + 0,6 В появляется выраженный дополнительный пик тока, зависящий от концентрации ионов кобальта (рис. 5).

Увеличение концентраций ионов металлов в растворе электролита приводит к линейному росту токов пиков (табл. 1). Коэффициенты чувствительности зависимости ток – концентрация показывают, что процесс электровосстановления кобальта как в боратном, так и в аммиачном электролите протекает более интенсивно.

Несмотря на значительную по величине константу устойчивости боратных комплексов железа, соответствующих пиков окисления в данном фоновом электролите наблюдать не удается, вероятно, сказывается высокая концентрация гидроксид-ионов в растворе.

Обратная картина наблюдается при исследовании электрохимического поведения металлов в тартратном буферном растворе (1 М раствор КОН + 0,1 М раствор винной кислоты): зарегистрирован пик окисления железа в области потенциалов -0,95 В, однако присутствие ионов кобальта и никеля в растворе никак не отражается на вольтамперной кривой, хотя они образуют устойчивые комплексные соединения и с тартрат- и с гидроксид-ионами [5]. При увеличении концентрации ионов железа наблюдаемый пик смещается в более положительную область до потенциала, равного -0,88 В, а затем распадается на два слабо-разрешенных пика (рис. 6). Наличие дополнительных пиков на вольтамперных кривых может быть следствием

образования комплексных соединений с переменными координационными числами либо участием в электродных процессах ионов в различных степенях окисления, что для рассматриваемых металлов весьма характерно. Учитывая сложный вид кривой окисления, аналитическим сигналом в количественном ИВ-определении железа должна являться суммарная площадь под пиками, а не ток пика.

Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать метод инверсионной вольт-амперометрии для определения железа, кобальта и никеля в указанных выше условиях при содержаниях на уровне 10^{-6} моль/л, причем, варьируя фоновый электролит, можно добиться устранения взаимного влияния компонентов при анализе бинарных металл-лигандных систем.

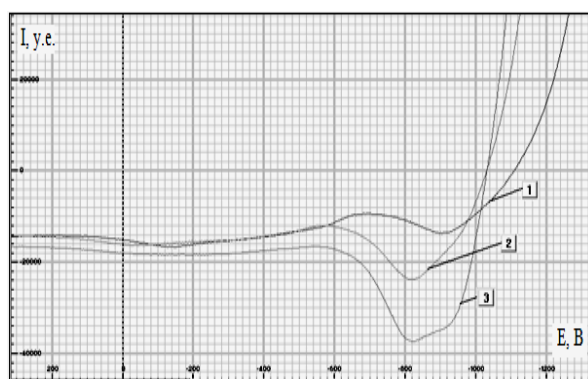


Рис. 6. Вольтамперные кривые окисления осадка железа в тартратный буферный раствор, $c(Fe^{2+})$: 1 – 5; 2 – 7; 3 – 10 мкМ

Таблица 1

Характеристики зависимостей токов пиков окисления металлов с поверхности графитового электрода от концентрации соответствующих ионов в растворе*

Металл	Электролит								
	аммиачный			боратный			тартратный		
	a	b	Δc	a	b	Δc	a	b	Δc
Железо	–	–	–	–	–	–	113	169	1,5 ÷ 10
Кобальт	516	– 695	1,5 ÷ 10	110	– 272	0,5 ÷ 10	–	–	–
Никель	56,6	– 105	1,8 ÷ 10	11,2	– 34,6	1,0 ÷ 7,5	–	–	–

*Уравнение прямой: I (мкА) = $a \cdot c$ (мкМ) + b ; Δc – интервал определяемых концентраций, мкМ

Литература

1. Свиридов, В. В. Химическое осаждение металлов в водных растворах / В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская [и др.]. – Минск: Изд-во «Университетское», 1987. – 270 с.
2. Васильева, О. В. Получение и изучение физико-химических свойств наноразмерной системы никель-медь: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04; заш.: 23.05.13 / О. В. Васильева. – Кемерово, 2013. – 125 с.
3. Умланд, Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг. – М: Мир, 1975. – 533 с.
4. Брайнина, Х. З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман. – М.: Высшая школа, 1991. – 356 с.
5. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
6. Gomez, E. Electrodeposition of Co-Ni alloys / E. Gomez, J. Ramirez, E. Valles // J. of Appl. Electrochem. – 1998. – 28. – P. 71 – 79.

7. Ahmed, J. Binary Fe-Co alloy nanoparticles showing significant enhancement in electrocatalytic activity compared with bulk alloys / J. Ahmed, B. Kumar, A. Mugweru [et al.] // J. Phys.Chem. – 2010. – 114. – P. 18779 – 18784.

Информация об авторах:

Свиридова Екатерина Николаевна – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, katiollikacb@rambler.ru.

Ekaterina N. Sviridova – post-graduate student at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University, katiollikacb@rambler.ru.

Иванова Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии КемГУ.

Natalia V. Ivanova – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

УДК 544.454

ЛАЗЕРНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ СМЕСИ ТЕТРАНИТРОПЕНТАЭРИТРИТА И ЭНЕРГОЕМКИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ

Р. И. Фурега, Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов

LASER INITIATION OF THE MIXTURE OF TETRANITROPENTAERITRIT WITH METALS AND COMPOUNDS ENERGETIC NANOPARTICLES

R. I. Furega, B. P. Aduiev, D. R. Nurmukhametov

Работа выполнена при финансовой поддержке регионального гранта РФФИ № 13-03-98032 p_сибирь_a.

При лазерном воздействии проведены измерения порогов взрывчатого разложения тэна с добавками Al, Al-C, Ni, Co, «Kemerit®», наночастиц с различным содержанием Al/Al₂O₃ в частице. Измерены скорости разлета продуктов взрыва некоторых материалов. Измерены пороги взрывчатого разложения в зависимости от начальной температуры переплавленных и прессованных образцов Ni-C и Al. Показано, что при содержании добавки 0.1 % Al, чувствительность к удару уменьшается относительно образцов, не содержащих добавки. Это позволяет рассматривать данный смесевой состав как перспективный материал для светодетонаторов.

Thresholds of explosive degradation of PETN with different additives in the laser exposure were measured, with the additives being Al, Al-C, Ni, Co, «Kemerit®», nanoparticles with different content Al/Al₂O₃. The expansion velocity of the explosion products of certain materials was measured. Thresholds of explosive decomposition were measured with regard to the initial temperature and the melted extruded samples of Ni-C and Al. In presence of 0.1 % Al as additive, the sensitivity is shown to decrease, as compared to samples containing no additives. This allows us to consider this part of mixtures a promising material for light detonators.

Ключевые слова: взрыв, тэн, наночастицы, лазер, импульс.

Keywords: explosion, PETN, nanoparticles, laser pulse.

Исследование механизма лазерного инициирования ВВ является актуальной фундаментальной задачей, не решенной до настоящего времени, и требует проведения комплекса разноплановых измерений с применением различных методов и подходов, а также теоретического моделирования процессов.

Прикладной аспект проблемы – это исследование и разработка новых энергетических материалов, которые можно применять в качестве детонаторов, инициируемых лазерными импульсами. Последние имели бы ряд преимуществ перед электродетонаторами, применяемыми в настоящее время в угольной, горнодобывающей промышленности, специальной и военной технике. Электродетонаторы чувствительны к электрическому и электромагнитным наводкам, зарядам статического электричества, конструктивно имеют в своем составе инициирующие взрывчатые вещества, чувствительные к удару. Применение светодетонаторов в ряде случаев позволит решить эти проблемы и повысить безопасность работ с взрывчатыми веществами. Один из перспективных путей разработки таких материалов – исследование смесевых составов вторичных взрывчатых веществ и наноразмерных энергоемких частиц.

В данной работе исследованы пороги взрывчатого разложения композитов на основе тэна и наночастиц различного сорта в зависимости от содержания включений в экспериментальных образцах: Al, изготовленных газофазным и электровзрывным методами, Ni, Co, механокомпозита Ni-C, Al-C, наноструктурированного углеродного материала «Kemerit®».

Подготовка образцов осуществлялась следующим образом. На аналитических весах производились навески порошка тэна и необходимого включения. Далее проводилось перемешивание навесок. Смесь помещалась в гексан и в ультразвуковую ванну до полу-

чения равномерного распределения наночастиц по объему смеси. Производилась сушка смеси и навеска необходимого количества для изготовления образца. Далее производилось прессование образца с помощью гидравлического пресса и специальной пресс-формы. Образец прессовали в медной пластине (кристаллодержателе) толщиной 1 мм, в центре которой имелось отверстие $d = 3$ мм. В результате прессования в центре пластины получались образцы $d = 3$ мм и толщиной 1 мм, массой $m = 12.2 \pm 0.2$ мг, плотностью $\rho = 1.73 \pm 0.03$ г/см³. (В отдельных экспериментах применялась меньшая плотность образцов).

В качестве источников иницирования использовался лазер на фосфатном стекле с неодимом (1060 нм, 20 нс) и лазер на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом (1064 нм, 12 нс), работающие в режиме модуляции добротности. Световая энергия вводилась в образец с помощью двухлинзового телескопа. Диаметр зоны облучения составлял 2.5 мм. На массивной стальной подложке располагалась дюрелевая пластина-свидетель, на которую клали кристаллодержатель с образцом. Со стороны облучения образец накрывался стеклянной пластиной для уменьшения газодинамической разгрузки.

На определенной плотности энергии лазера облучалось 10 образцов и определялась вероятность взрыва. За факт взрыва принимался громкий звуковой сигнал и отпечаток на дюрелевой пластине свидетеле диаметром, равным диаметру образца. Варьируя плотность энергии импульса лазера, получаем кривую вероятности взрывов для образцов с определенным содержанием включений (пример для включений Al приведен на рис. 1).

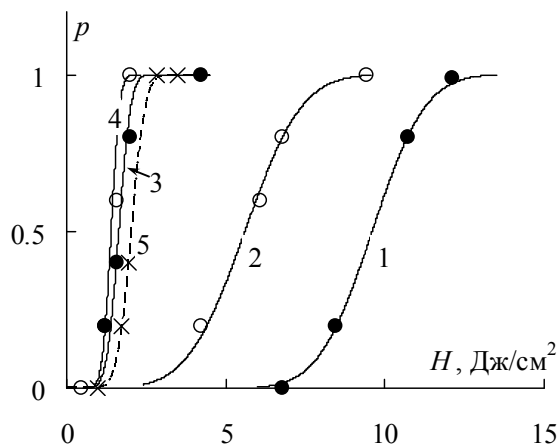


Рис. 1. Зависимость вероятности взрыва p от плотности энергии иницирующего импульса H для различных концентраций наночастиц Al в образце (в вес. %). 1 — 0.025 %, 2 — 1 %, 3 — 0.3 %, 4 — 0.1 %, 5 — 0.1 % "Alex"

По кривым вероятности взрывов (рис. 1) определялась критическая энергия H_{cr} , соответствующая 50 % вероятности взрыва для образцов с различным содержанием включений. Эксперимент повторялся с использованием различных включений. Результат представлен на рис. 1. Как видно из рис. 2, в условиях

эксперимента чувствительность образцов можно регулировать в широких пределах. Оптимальная концентрация включений, при которой достигается максимальная чувствительность, составляет величину 0.1 – 0.3 % по массе. Наименьший порог взрывчатого разложения достигнут для включений 0.1 % Al при использовании лазера на иттрий – алюминиевом гранате ($H_{cr} = 1.15$ Дж/см²).

Наличие оптимальной концентрации наночастиц, как указывалось в [1], мы связываем с возможностью скопления частиц на границах зерен поликристалла при изготовлении образцов и в связи с этим необходимостью более высокой пороговой плотности энергии для зажигания основного вещества при увеличении концентрации выше оптимальной.

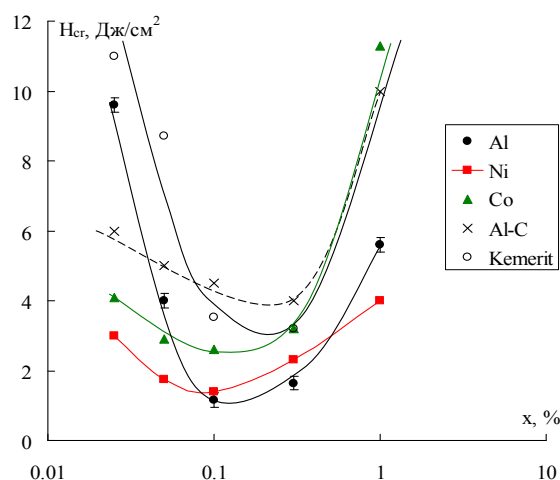


Рис. 2. Пороги иницирования с различным содержанием наночастиц в образце

Отметим также, что расчет H_{cr} по эмпирической формуле, приведенной в [3] для плотности образцов 1.73 г/см³, составляет величину ~ 170 Дж/см². (Экспериментальные данные отсутствуют, поскольку требуется лазер с большей энергией в импульсе). Таким образом, увеличение чувствительности к лазерному воздействию, достигнутое в эксперименте, составляет величину > 100 .

Проведены эксперименты на образцах с плотностью 1.1 г/см³. В этом случае возможно иницирование взрыва образцов, не содержащих наночастицы. Значение критической плотности составило величину $H_{cr} = 26.5$ Дж/см². Использование образцов с оптимальной концентрацией наночастиц Al при 1.1 г/см³ дает величину $H_{cr} = 5$ Дж/см². По-видимому, при меньшей плотности образца ухудшается контакт наночастиц с поликристаллом тэна, что приводит к увеличению H_{cr} , по сравнению с более плотными образцами.

Эксперименты с использованием порошка марки AlexTM показали, что несмотря на одинаковые размеры с частицами, изготовленными газозафазным методом, при оптимальной концентрации наночастиц в образце $H_{cr} = 2$ Дж/см². Измерение с помощью электронно-зондового микроанализа показало, что содержание Al в порошке первого типа составляло 76 %, а в порошке второго типа — 84 %, т. е. не эта характеристика опре-

деляет порог взрывного разложения. Отметим, что порошок первого типа выделяет большую энергию при окислении, что может являться причиной меньшего порога инициирования. Измерение удельной поверхности методом BET дало следующие результаты: для порошка, изготовленного методом газозафазного синтеза, $S_{sp} = 24 \text{ м}^2/\text{г}$, для порошка марки *AlexTM* – $S_{sp} = 16 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, меньшая удельная поверхность наночастиц *AlexTM* имеет меньшую площадь контакта с матрицей, что также может привести к увеличению H_{cr} .

Вообще говоря, роль удельной поверхности применяемых включений в настоящее время никак не учитывается микроаэрозольной теорией лазерного зажигания, в связи с этим представляет интерес исследование с применением материалов с большими удельными поверхностями. Был проведен эксперимент с использованием углеродного материала «Kemerit®», синтезированного в ИУХМ СОРАН [2]. Используемые частицы имели характерные размеры $\sim 1 \text{ мкм}$ и $S_{sp} \approx 900 \text{ м}^2/\text{г}$, измеренную методом BET. Зависимость порога взрывного разложения от содержания углеродных частиц представлена на рис. 2. Полученное минимальное значение $H_{cr} = 3.2 \text{ Дж/см}^2$ превышает таковое для металлических включений малых размеров. Однако этот эксперимент следует повторить после получения углеродных частиц с высокой удельной поверхностью S_{sp} размером $0.1 \div 0.2 \text{ мкм}$.

Проведены измерения порога взрывчатого разложения тэна оптимальной концентрацией наночастиц *Al* 0.1 масс % при инициировании второй гармоникой лазера (512 нм). Обнаружено, что порог инициирования в случае второй гармоники меньше в 1.65 раза, чем для кривой, и составляет величину $H_{cr} = 0.7 \text{ Дж/см}^2$.

Проведены эксперименты по измерению временных и амплитудных характеристик давления продуктов взрыва с помощью пьезоакустического детектора для образцов с плотностью 1.73 г/см^3 , содержащих различные концентрации газозафазного *Al* и *Al-C*. Воздействие на все группы образцов производилось импульсами с плотностью энергии 45 Дж/см^2 , при которой вероятность взрыва $p \approx 0.99$.

Установлено, что временной интервал возрастания давления (т.е. время превращения образца в газообразные продукты) составляет величину $4.5 - 5 \text{ мкс}$. Измерены зависимости амплитуды давления от концентрации наночастиц в образцах. Максимальное давление продуктов взрыва наблюдается при оптимальной концентрации наночастиц. Это свидетельствует о том, что при оптимальной концентрации наночастиц достигается максимальное превращение образца в газообразные продукты.

С помощью пьезоакустического детектора, устанавливаемого на различных расстояниях от образца, измерялась скорость разлета продуктов взрыва, совпадающая на малых расстояниях со скоростью ударной волны в воздухе. Использовали образцы с $\rho = 1.73 \text{ г/см}^3$ с содержанием 0.1 масс % *Al* $H_{cr} = 1.4 \text{ Дж/см}^2$ и образцы плотностью $\rho = 1.1 \text{ г/см}^3$ без содержания *Al* $H_{cr} = 26.5 \text{ Дж/см}^2$.

Время полета продуктов взрыва в зависимости от расстояния до пьезодетектора представлено на рис. 3.

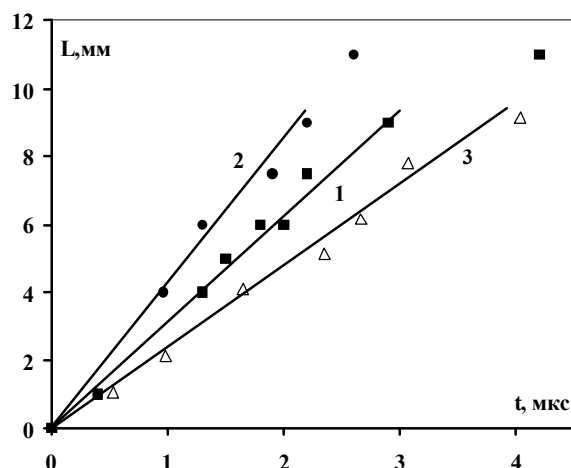


Рис. 3. Зависимость времени разлета продуктов взрывного разложения тэна от расстояния между образцом и пьезопреобразователем (1 – «чистый» тэн, 2 – содержащий 0.1 % *Al* плотность образца 1.1 г/см^3 , 3 – содержащий 0.1 % *Al* плотность образца 1.73 г/см^3)

Эксперимент проводился при плотности энергии импульса лазера $H = 45 \text{ Дж/см}^2$. По наклону прямых определены скорости разлета продуктов взрыва $V = \Delta L / \Delta t$. Для образцов с плотностью $\rho = 1.73 \text{ г/см}^3$ $V = 2500 \text{ м/с}$, для образцов с $\rho = 1.1 \text{ г/см}^3$ не содержащих *Al* $V = 3300 \text{ м/с}$, содержащих *Al* $V = 4500 \text{ м/с}$. Таким образом, несмотря на большие значения H_{cr} на образцах с $\rho = 1.1 \text{ г/см}^3$, по сравнению с $\rho = 1.73 \text{ г/см}^3$, скорость разлета продуктов для малоплотных образцов значительно выше. Это свидетельствует о том, что при меньших плотностях образцов в условиях эксперимента можно достичь большей полноты взрыва. Необходимо продолжение экспериментов в этом направлении с целью нахождения оптимальных параметров плотности образцов ρ , H_{cr} и концентрации добавок в образцах.

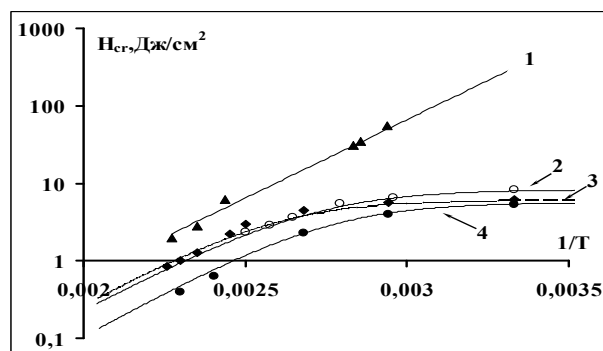


Рис. 4. Зависимость пороговой плотности энергии инициирования H_{cr} от температуры для «чистого» тэна (1), прессованных ($\rho = 1.73 \text{ г/см}^3$) образцов тэна, содержащих 0.3 % наночастиц *Ni-C* (2), переплавленных образцов тэна, содержащих 0.3 % наночастиц *Ni-C* (3) и образцов тэна, содержащих 0.1 % наночастиц *Al* (4)

Приводятся результаты экспериментов зависимости порога взрывчатого разложения от начальной температуры для переплавленных композитов, содержащих оптимальную концентрацию включений $Ni-C$ и Al , а также для прессованных образцов с плотностью $\rho = 1.73 \text{ г/см}^3$ с этими же включениями, и разработана математическая модель, объясняющая экспериментально измеренную зависимость порога взрывного разложения от начальной температуры образца при лазерном иницировании.

В качестве источника иницирования использовался лазер на фосфатном стекле, активированным неодимом (1.06 мкм, 20 нс).

Измерялась зависимость вероятности взрыва от плотности энергии иницирующего импульса H при различных начальных температурах образцов и определялась критическая плотность энергии H_{cr} , соответствующая 50 % вероятности взрыва при конкретной температуре. Результаты представлены на рис. 4.

При обработке экспериментальных результатов исходим из модели иницирования ВВ в «горячих точках». Предполагаем, что генерация очагов химического разложения происходит в результате поглощения лазерного излучения структурными дефектами тэна в образцах, не содержащих наночастицы, концентрация которых $n_1 = \text{const}$ для конкретного синтеза и при заданной плотности и дисперсности образца. В смесевых составах помимо n_1 излучение поглощается также наночастицами, концентрация которых в условиях эксперимента $n_2 = \text{const}$. Коэффициент поглощения лазерного излучения пропорционален концентрации поглощающих структурных дефектов α_1 тэна и наночастиц алюминия α_2 . Поскольку n_1 и n_2 в условиях эксперимента постоянны, то

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2. \quad (1)$$

Для образования центров химического разложения, приводящих к иницированию экзотермической реакции в окрестности нагретых дефектов структуры или включений необходимы затраты энергии.

В образцах, не содержащих включения, при заданной плотности, дисперсности и температуре образца объемная плотность энергетических затрат W_t есть величина постоянная. Однако мы предполагаем, что именно эта величина в рамках тепловой теории обуславливает зависимость порога взрывного разложения от температуры и для величины W_t можно использовать выражение:

$$W_t = W_0 e^{\frac{E}{kT}}, \quad (2)$$

где W_0 – предэкспоненциальный множитель, E – эффективная энергия активации иницирования химической реакции.

Для образцов, содержащих включения примем W_n – затраты энергии в единице объема на образование очагов химического разложения в окрестности наночастиц, нагретых в результате поглощения лазерного излучения. При заданной плотности и дисперсности образцов, а также постоянной концентрации наночастиц и постоянной температуре $W_n = \text{const}$. Более того, в рамках данной модели мы полагаем также, что W_n не зависит от температуры. Действительно, коэффициент поглощения металлических частиц очень

большой, и нагрев наночастиц в результате поглощения лазерного излучения может достичь $\Delta T \geq 10^3 \text{ К}$.

Вполне вероятно, что при очень высокой температуре «горячей точки» изменение начальной температуры в интервале, используемом в эксперименте, не влияет на эффективность образования очагов химического разложения.

В рамках вышеизложенной постановки задачи записаны дифференциальные уравнения и получены решения для обработки экспериментальных данных.

Для образцов, не содержащих наночастиц:

$$H_{cr} = A e^{\frac{E}{kT}}, \quad (3)$$

где

$$-W_0 \frac{\ln(1 - \frac{n_{cr}}{n_1})}{\alpha_1} = A \equiv \text{const} \quad (4)$$

(n_{cr} – критическая концентрация очагов химического разложения, при которой происходит взрыв образца).

Последнее уравнение линеаризуется в аррениусовых координатах:

$$\ln H_{cr} = \ln A + \frac{E}{kT}. \quad (5)$$

На рис. 4 прямая 1 построена методом наименьших квадратов при значениях параметров $A = 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/см}^2$, $E = 0.42 \pm 0.05 \text{ эВ}$.

Для образцов, содержащих добавки наночастиц:

$$H_{cr}(T) = \frac{B}{1 + \frac{W_n}{W_0} e^{-\frac{E}{kT}}}, \quad (6)$$

где

$$B = -\frac{W_n}{\alpha} \ln \left(1 - \frac{n_{cr}}{n_2} \frac{1 + \frac{W_0}{W_n} e^{\frac{E}{kT}}}{\frac{n_1}{n_2} + \frac{W_0}{W_n} e^{\frac{E}{kT}}} \right). \quad (7)$$

В первом приближении логарифм в (7) можно принять независимым от температуры, что следует как из структуры выражения, стоящего под знаком логарифма, так и слабой зависимостью логарифма от температуры по сравнению с экспонентой стоящей в знаменателе выражения (6). Поэтому примем $B = \text{const}$. Выражение (6) содержит два подгоночных параметра B и $W_n/W_{0.5}$, поэтому его удобно представить в следующем виде:

$$\ln \left(\frac{B}{H_{cr}} - 1 \right) = \ln \frac{W_n}{W_0} - \frac{E}{kT}. \quad (8)$$

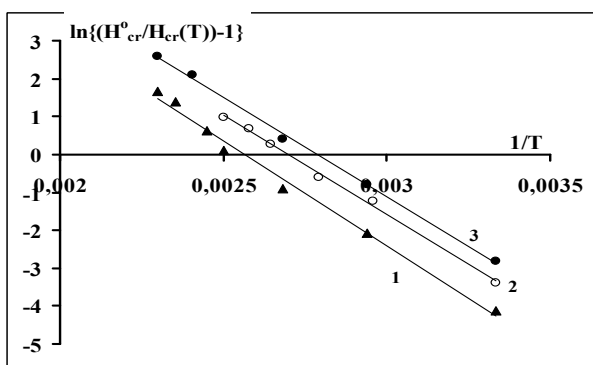


Рис. 5. Зависимость критической плотности энергии инициирования H_{cr} от температуры для образцов тэна, содержащих 0.3% наночастиц Ni-C (1), прессованных ($\rho=1.7$ г/см³) образцов тэна, содержащих 0.3% наночастиц Ni-C (2) и для образцов тэна, содержащих 0.1% наночастиц Al (3) в координатах (16), с использованием в качестве аргумента $1/T$

Сплошные кривые 2, 3 на рис. 4 и прямые на рис. 5 построены по формулам (6) и (8) при значении параметров для наночастиц Ni-C: $B=6.3$ Дж/см², $W_n/W_0=1.5 \cdot 10^6$, $E=0.48$ эВ; для наночастиц Ni-C в случае плотных образцов: $B=8.3$ Дж/см², $W_n/W_0=1.4 \cdot 10^6$, $E=0.45$ эВ; для наночастиц Al: $B=5.9$ Дж/см², $W_n/W_0=1 \cdot 10^6$, $E=0.42$ эВ.

Для смешанного состава при $T \rightarrow 0$ из формулы (6) имеем $H_{cr}^0=B$.

Как следует из экспериментальных кривых 2, 3 и 4 на рис. 4, это условие удовлетворительно выполняется при $T \leq 300$ К, т. е. процесс взрывного разложения при комнатной температуре в основном определяется образованием очагов химического разложения в окрестности наночастиц. Оценка по формуле (6) с использованием рассчитанных параметров E и W_n/W_0 показывает, что при 295 К H_{cr} уменьшается относительно величины B на 4 %.

Таким образом, предложенная модель удовлетворительно описывает экспериментальные результаты.

При рассмотрении роли включений в инициирование взрыва лазерными импульсами можно рассмотреть две возможности, которые приводят к наблюдаемым эффектам.

Для проверки эффекта рассеяния был проведен следующий эксперимент. Использовались те же наночастицы Al, что и в предыдущих экспериментах. Известно, что наночастицы Al изготовлены методом газофазного синтеза в УрО РАН с содержанием металла 74% на момент проведения эксперимента и, соответственно, содержанием $Al_2O_3 = 26$ %. Содержание металла измерялось при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM63901A, оснащенного спектрометром JEOL JED2400. Путем частичного отжига на воздухе получали наночастицы с содержанием металла 60 %, 47 %, 30 % и 13 %. При этом распределение по размерам наночастиц практически не изменялось. Изготавливались образцы с содержанием 0.1 масс % включений с различным содержанием активного Al в частице. Проводилось измерение кривых

частоты и определялся порог взрыва H_{cr} . Результат представлен на рис. 6.

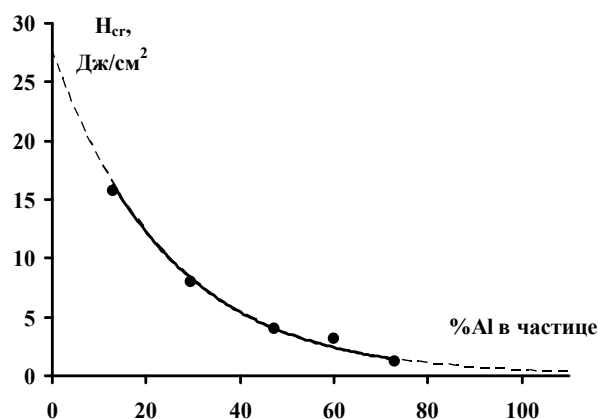


Рис. 6. Зависимость порога инициирования взрывчатого разложения от содержания алюминия в отдельной наночастице

Как видно из рис. 6, уменьшение содержания металла в наночастице ведет к увеличению порога взрывчатого разложения. В частности, уменьшение содержания Al с 74 % до 13 % увеличивает порог взрывного разложения в 12.5 раз. Этот результат позволяет сделать вывод, что введение в качестве добавок наночастиц с высоким соотношением металл/окись вносит доминирующий вклад в снижение порога взрывного разложения тэна и подтверждает предположение о том, что в результате поглощения излучения металлом происходит его нагрев до высокой температуры с образованием очагов химического разложения в окрестности «горячей точки».

С другой стороны, относительно невысокий порог ($H_{cr} = 15.6 \pm 0.5$ Дж/см²) при использовании в качестве добавок наночастиц Al_2O_3 (с содержанием активного алюминия 13 %), прозрачных для лазерного излучения, позволяет сделать вывод, что эффекты рассеяния также дают значительный вклад в снижение порога. Эксперименты, проведенные с использованием образцов «чистого» тэна с плотностью $\rho = 1.73$ г/см³ показали, что при максимально возможных плотностях энергии в условиях эксперимента ~ 60 Дж/см² (при фокусировке излучения до диаметра 1.5 мм, при котором размерный эффект можно не учитывать [2]) инициирование взрыва не происходило. Таким образом, в реальных условиях эксперимента, по-видимому, следует учитывать как фактор поглощения, так и фактор рассеяния, однако, доминирующую роль играет поглощение излучения для частиц с большим содержанием металла и тонкой оксидной пленкой.

Использование исследованных образцов в качестве материала для светодетонатора перспективно только в том случае, если применяемая добавка, по крайней мере, не увеличивает чувствительность основного материала (в данном случае тэна) к удару.

В связи с вышеизложенным в настоящей работе проведено испытание образцов на чувствительность к удару.

Процедура подготовки смесевых составов аналогична описанной выше. Образцы изготавливались методом прессования, имели характерные размеры 3×1 мм и плотность $\rho = 1.73$ г/см³.

Образцы устанавливались на стальной плите, при этом поверхности их были свободными. Взрыв осуществлялся при сбрасывании груза массой 2 кг с высоты 50 см и фиксировался по громкому звуковому сигналу и световой вспышке.

Проводились испытания на образцах, не содержащих наночастицы, а также с содержанием Al 0.1; 0.5; 1, 3, 10 % по массе. Для каждого типа образцов проводилось 25 испытаний, и определялась вероятность взрыва как отношение числа взорвавшихся образцов к общему числу образцов в серии. Результаты представлены в таблице. Как видно из табл. 1, зависимость вероятности взрыва p от содержания алюминия в образцах имеет немонотонный характер. Минимальной чувствительности к удару соответствует максимальная чувствительность к лазерному излучению, что свидетельствует о различии в инициировании взрыва при лазерном и ударном воздействии. Для образцов, не содержащих добавки Al, и образцов с добавками Al 0.1 % по массе измерены также кривые вероятности взрывов в зависимости от высоты падения груза, представленные на рис. 7. Каждой экспериментальной точке соответствует 10 испытаний.

Таблица 1
Зависимость вероятности взрыва от содержания наночастиц алюминия в образцах при ударном воздействии

% Al	0	0.1	0.5	1	3	10
p	0.75	0.35	0.45	0.65	0.9	1

В работах [4; 5] исследовалась механическая чувствительность металлизированных взрывчатых веществ на примере октогена и гексогена с добавками микронных и наночастиц Al. Показано, что наноконпиты и механические смеси ВВ с нанодисперсным алюминием характеризуются исключительно высокой чувствительностью по сравнению с составами, содержащими порошок металла микронного размера. Дано объяснение полученным результатам, согласно которому возрастание чувствительности обусловлено дополнительным энерговыделением тепла при химическом взаимодействии компонентов в очагах механического разогрева.

Литература

1. Адуев, Б. П. Влияние добавок наночастиц монокарбида никеля на чувствительность тетранитропентаэритрита к лазерному воздействию / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, А. В. Пузынин // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – № 11. – С. 50 – 53.
2. Патент РФ № 2206394. Способ получения наноструктурированного углеродного материала / Ч. Н. Барнаков, С. К. Сеит-Аблаева, А. П. Козлов [и др.]. Оpubл. 20.06.2003. Бюл. № 17.
3. Таржанов, В. И. Лазерное инициирование тэна / В. И. Таржанов, А. Д. Зинченко, В. И. Сдобнов // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32. – № 4. – С. 113.
4. Теселкин, В. А. Механическая чувствительность ультрадисперсных металлизированных ВВ / В. А. Теселкин // Симпозиум по горению и взрыва. – Черногловка, 2005. – С. 165.
5. Теселкин, В. А. Влияние размера частиц компонентов на механическую чувствительность металлизированных взрывчатых веществ / В. А. Теселкин // Химическая физика. – 2008. – Т. 27. – № 8. – С. 43 – 52.

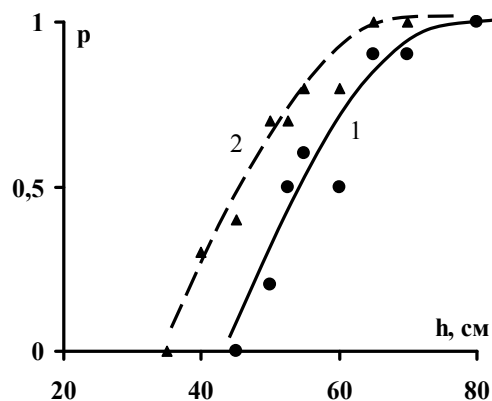


Рис. 7. Зависимость вероятности взрыва от высоты падения груза: 1 – для образцов, содержащих 0.1% наночастиц Al; 2 – для «чистых» образцов тэна

Выше приведенные эксперименты не противоречат взглядам автора [4; 5] при использовании > 3 % добавок Al в образцы тэна. Однако образцы с содержанием Al < 3 % в работах [4; 5] не исследовались.

Предположительное объяснение наблюдаемого эффекта может быть следующим. Принято считать, как, например, в [6], что при ударных воздействиях на пористые образцы происходит сжатие газовых включений до высоких давлений, что вызывает их нагрев и инициирование химической реакции. При этом размеры газовых включений менее определенного критического значения химическую реакцию не инициируют [6]. Если предположить, что эффективный размер газового включения за счет попадания в него наночастицы Al уменьшается, то данный механизм работает менее эффективно, в частности с использованием добавки Al 0.1 % по массе. Напротив, нагрев наночастицы лазерным излучением вызывает эффективное зажигание химической реакции, как следует из наших экспериментов. При увеличении концентрации наночастиц > 3 % по массе ситуация меняется. Проявляются эффекты, рассмотренные в [4; 5], приводящие к увеличению чувствительности к удару. Для лазерного воздействия, напротив, скопление наночастиц в близко расположенных точках пространства ведет к менее эффективному нагреву и повышению порога взрывного разложения.

6. Holian, B. L. White Atomic mechanism for hot spot initiation / B. L. Holian, T. C. German, J. B. Maillet [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89. – № 28. – P. 285501-1-285501-4.

Информация об авторах:

Фурега Роман Игоревич – аспирант, инженер лаборатории энергетических соединений и нанокompозитов Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Roman I. Furega – post-graduate student, Engineer at the Laboratory of Energy Compounds and Nanocomposites, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Адуев Борис Петрович – доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Boris P. Aduev – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Deputy Director for Science at the Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Нурмухаметов Денис Рамильевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории энергетических соединений и нанокompозитов Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Denis R. Nurmukhametov – Candidate of Physics and Mathematics, Researcher at the Laboratory of Energy Compounds and Nanocomposites, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS, lesinko-iuxm@yandex.ru.

ЭКОНОМИКА

УДК 304.4

СОЦИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ СОЦИАЛЬНОЙ ПОЛИТИКИ НА РЕГИОНАЛЬНОМ И МУНИЦИПАЛЬНОМ УРОВНЕ

*Е. А. Морозова, Т. А. Бельчик, О. В. Головина, О. П. Кочнева, О. И. Лузгарева,
А. В. Мухачева, Е. Я. Пастухова, А. В. Сухачева*

SOCIOLOGICAL ASSESSMENT OF SOCIAL POLICY EFFECTIVENESS ON REGIONAL AND MUNICIPAL LEVEL

*E. A. Morozova, T. A. Belchik, O. V. Golovina, O. P. Kochneva, O. I. Luzgareva,
A. V. Mukhacheva, E. Y. Pastukhova, A. V. Sukhacheva*

Работа выполнена по гранту РГНФ № 11-13-42001.

В статье представлены краткие итоги исследовательского проекта (грант РГНФ № 11-13-42001), цель которого заключалась в разработке методологических, методических и организационных основ социологической оценки результативности социальной политики на уровне региона и муниципалитета. Опираясь на системный подход, авторы дали определения социальной политики в целом, региональной, муниципальной социальной политики и ряд других категорий, предложили авторский вариант структурирования социальной политики, перечня основных направлений, в соответствии с которым и велось эмпирическое изучение соответствующего объекта. Комплексный подход изучения результативности социальной политики опирается на систему статистических показателей и социологическую методику, которые позволяют не только охарактеризовать каждое направление социальной политики, но и получить интегральные показатели по ним и по социальной политике в целом. Собранный статистический материал по России, Кемеровской области, муниципальным образованиям и результаты проведенного социологического исследования дали возможность сделать выводы о позитивных и негативных тенденциях в реализации социальной политики в Кемеровской области и одном из ее городов, а также сформулировать рекомендации по ее совершенствованию.

The article presents summarized results of the research project; its aim was the development of methodological, methodical, and organizational basis of sociological assessment of social policy effectiveness on regional and municipal levels. Relying on systematic approach, the authors gave definition of the social policy, regional and municipal social policies and some other terms, proposed the own variant of social policy structuring, list of guidelines according to which the relevant object was studied empirically. Complex approach of studying of social policy effectiveness is based on the system of statistical indicators and sociological methods that allow not only to characterize every social

policy guideline but also to obtain integrated indices of these guidelines and of the social policy as a whole. Statistical material gathered in Russia, the Kemerovo region, municipal entities, and the results of the conducted sociological study gave opportunity to draw conclusions about positive and negative trends in implementation of social policy in the Kemerovo region and in one of the towns, as well as to prepare recommendations on social policy development.

Ключевые слова: социальная политика, социологическая оценка, статистический показатель, результативность, регион, муниципальный уровень.

Keywords: social policy, sociological assessment, statistical indicator, effectiveness, region, municipal level.

Социальная политика является составной частью политики любого государства, региона, муниципального образования и представляет собой сложное общественное явление, научный анализ которого целесообразно осуществлять на основе системного подхода. Первым шагом в исследовании сложных социальных объектов, коим, безусловно, является социальная политика, должно стать рассмотрение соответствующего категориального аппарата, в частности, понятия «социальная политика» и его содержательного наполнения. На наш взгляд, под социальной политикой следует понимать концептуальные подходы и деятельность по регулированию социальной сферы общества и ее развития.

Опираясь на общее понимание социальной политики, можно определить региональную и муниципальную социальную политику, но их следует отличать от социальной политики в регионе и муниципальном образовании. В данных случаях важно указать на субъекты социальной политики – те силы, с помощью которых она разрабатывается и реализуется.

Региональная социальная политика – это концептуальные подходы федеральных органов власти и неформальных институтов и их практическая деятельность, направленная на управление и развитие социальной сферой регионов. Социальной политикой в регионе следует считать совокупность концептуальных основ и реальных мер по совершенствованию социальной сферы со стороны региональных органов власти, производственных и общественных организаций с учетом региональной специфики и региональной социальной политики.

Под муниципальной социальной политикой понимается система формируемых федеральными и региональными органами власти и негосударственными общественными институтами концептуальных разработок и практических мероприятий по их внедрению с целью совершенствования условий жизнедеятельности населения муниципальных образований и регулирования социального развития местных сообществ. Социальная политика в муниципальном образовании – это совокупность концептуальных разработок и практических мероприятий по ее реализации с целью повышения качества жизни населения, обеспечения его социального развития, осуществляемых органами местного самоуправления и негосударственными общественными институтами с учетом особенностей данного муниципального образования и муниципальной социальной политики.

К основным системным элементам социальной политики (любого уровня) относятся: субъекты и объекты; концептуальные элементы (принципы, функции, цель и задачи, модель); направления соци-

альной политики; механизмы (формы и методы реализации, нормативно-правовое, экономическое и организационно-управленческое обеспечение, конкретные меры); обратная связь (подсистема статистического и социологического мониторинга) и другие.

Социальная политика имеет весьма широкую сферу применения, затрагивая самые различные стороны жизни людей. Чтобы детальнее определить предметную область социальной политики, необходимо выделить ее направления. Специалисты называют различные направления социальной политики, используя для этого разные основания и степень дифференциации. При этом большинство направлений в разных классификациях повторяются. Чаще всего используются два основных критерия для дифференциации направлений социальной политики – сферный и объектный. Для целей нашего исследования был избран сферный подход и выделены следующие направления социальной политики: здравоохранение; образование; культура, спорт, досуг; жилищно-коммунальная сфера; социально-трудовые отношения; экологическая политика; социальная защита; семейно-демографическая политика; правоохранительная деятельность; доходы и материальное благосостояние.

Оценка результативности социальной политики опирается на общеметодологические подходы к оценочной деятельности, которая является объектом междисциплинарного изучения. Само понятие «оценка» многозначно и имеет несколько толкований. Анализ данного понятия в разных науках показал, что под оценкой ученые понимают, во-первых, дисциплину (оценочная деятельность как теория и определенная наука, методологические основы оценки); во-вторых, определенную концепцию (систему мнений, суждений или отзывов о чём-либо, концептуальную картину мира); в третьих, функцию управления и методический инструмент управления (средство воздействия на подчиненных и элемент обратной связи); в-четвертых, действие, деятельность, совокупность социальных умений, процесс; в-пятых, диагностику личности и самооценку; в-шестых, процесс установления уровня качества; в-седьмых, экспертизу, в том числе экспертизу качества товаров и услуг.

Организовать оценивание означает обеспечить измерение свойств объекта, явления, деятельности, процесса и т. п. Разные ученые выделяют различные виды оценок. На наш взгляд, прежде всего, необходимо выделить оценки по дисциплинарной направленности, т. е. исходя из соответствующего определенной науке аппарата оценивания: экономические оценки, философские, психологические, педагогиче-

ские, политологические, лингвистические, социологические.

Под социологической оценкой мы понимаем результат измерения с помощью определенных индикаторов характеристик какого-либо объекта, полученный социологическими методами, применяемый в социальном управлении как элемент обратной связи для определения его (например, социальной политики) результативности. Параметры социологической оценки могут выбираться с таким расчетом, чтобы можно было количественно оценить их состояние с помощью доступных показателей – индикаторов оценки. При подборе индикаторов оценки исследователь осуществляет переход от теории к эмпирии, т. е. к разработке анкеты, плана интервью, схемы эксперимента и к сбору данных. В итоге мы получаем числовую или знаковую модель некоторых выделенных в результате проведенного качественного и количественного (статистического) анализа сторон эмпирической системы социальной политики – показателей и оценок её результативности.

Анализ существующей исследовательской практики показал, что чаще изучается не весь комплекс элементов, входящих в состав социальной политики, а ее отдельные составляющие. К ним относятся уровень, качество жизни, особенности развития человеческого потенциала, социальное самочувствие, социальное настроение населения и т.д. В зависимости от эмпирической базы исследования все подходы можно поделить на статистические и социологические. Целью статистических подходов является, как анализ отдельных показателей, так и расчет интегрального показателя (индекса) качества, уровня жизни или обобщенный анализ условий, влияющих на изучаемые компоненты социальной политики. Социологические подходы дают возможность получить качественную и количественную информацию, которая недоступна для других исследовательских методов. Однако области использования социологических методов обычно ограничиваются отдельными городами, районами, регионами. Это не позволяет вести масштабный сравнительный анализ во времени и пространстве.

На наш взгляд, для более полного и глубокого анализа состояния и результативности социальной политики целесообразно применять комплексный подход, сочетающий статистические и социологические индикаторы, например, использованный авторами для мониторинга качества жизни населения Кемеровской области [1]. Разработка системы показателей для комплексного изучения социальной политики на региональном и муниципальном уровнях аккумулирует теоретические основы ее анализа, кратко рассмотренные выше.

Ориентируясь на критерии доступности, сравнимости, однозначности, непротиворечивости, достоверности, интерпретируемости статистической информации, для анализа результативности социальной политики на региональном уровне использовалось 62 показателя. На муниципальном уровне сохранить эту же систему показателей не удалось, так как по многим показателям статистика не ведется, доступные сведения разрознены. В итоге для оценки ре-

зультативности социальной политики на муниципальном уровне были отобраны 30 показателей. Используя федеральные, региональные и муниципальные статистические данные, были собраны показатели за 2009 и 2010 гг.

Для агрегирования статистических данных и получения окончательной оценки результативности социальной политики была разработана соответствующая методика, которая заключается в следующем. Результативность социальной политики определяется изменением показателей в динамике за определенный период (в настоящем исследовании это 2009 и 2010 гг.). В качестве показателей динамики рассчитываются темпы роста всех исследуемых показателей, учитывая, что их изменение может по-разному влиять на результативность социальной политики. Так, рост численности врачей на 10000 человек населения положительно влияет на результативность социальной политики, а рост материнской смертности – отрицательно. В предлагаемой системе для всех показателей была определена их сущностная характеристика. В целом в массиве данных, характеризующих региональный и государственный уровень, 20 показателей, снижение которых положительно влияет на результативность социальной политики, и 42 показателя, увеличение которых положительно влияет на результативность социальной политики. Таким образом, первым шагом в обработке данных является расчет темпов роста (снижения) по всем собранным показателям.

На втором этапе анализа статистических показателей экспертным путем были разработаны критерии, в соответствии с которыми то или иное изменение статистического показателя интерпретируется с точки зрения результативности социальной политики, и принята соответствующая шкала. В ходе статистической обработки каждому показателю в соответствии с разработанными критериями присваивалось количественное значение результативности (от -2 до +2). Обработка статистических данных проводилась с помощью программного продукта IBM SPSS.

В итоге из 62 показателей более 30 % показателей за исследуемый период отразили неизменность результативности социальной политики, еще 22 % показателей отразили негативную тенденцию, 45 % показателей положительно повлияли на рост результативности социальной политики.

По статистическим данным наибольшие положительные изменения произошли в группе показателей, характеризующих социальную защиту населения. Самые большие отрицательные изменения произошли в группе статистических показателей «демография и семейная политика». Такому результату способствовало снижение характеристик миграционного прироста, увеличение количества выбывших из региона. В группе показателей, характеризующих социально-трудовые отношения, по которым также зафиксирована отрицательная динамика, негативные оценки объясняются снижением числа трудоустроенных государственными учреждениями службы занятости, ростом числа пострадавших от несчастных случаев, а также ростом числа работников, пострадавших от несчастных случаев со смертельным исходом.

Наибольший положительный эффект (на основе темпов роста) в результативность социальной политики на региональном уровне внесли следующие показатели: рост числа компьютеров на 100 обучающихся в вузах; снижение коэффициента напряженности на рынке труда; снижение удельного веса тяжких и особо тяжких преступлений в общем объеме.

После определения результативности социальной политики на основе темпов изменения показателей на федеральном уровне и на региональном уровне было проведено сопоставление соответствующих данных, которое позволило углубить сравнительный анализ. Причем сделано это было по десяти выделенным направлениям социальной политики.

Данный анализ показал, что по большинству изученных сфер произошли положительные изменения – самые существенные по социальной защите населения. Негативная динамика на обоих уровнях зафиксирована по семейно-демографической политике. Однако есть направление, где получились разновекторные изменения – социально-трудовые отношения (на федеральном уровне показатель со знаком плюс, на региональном – со знаком минус). Еще по двум направлениям похожая ситуация: в сфере образования в Кемеровской области нулевой показатель результативности, по России – отрицательный; по экологии – наоборот.

Назовем те направления социальной политики, где по Кемеровской области получены более высокие оценки, чем по России, и более низкие. В первом случае это жилищно-коммунальная сфера, семейно-демографическая политика, обеспечение правопорядка, образование и, особенно, спортивно-культурно-досуговая сфера; во втором – здравоохранение, экология и, особенно, социально-трудовые отношения.

Что касается статистического анализа результативности социальной политики муниципального уровня, то он аналогичен анализу на региональном уровне. Но в качестве сравнительной статистической базы более высоко уровня берутся не федеральные, а региональные данные.

Итак, сформированная система статистических показателей является первичной базой для объективной комплексной оценки результативности социальной политики на региональном, муниципальном уровнях. Однако следует помнить, что имеющиеся статистические данные весьма ограничены, зачастую вызывают сомнение в достоверности, слабо сопоставимы из-за разноплановости единиц измерения, публикуются с большим опозданием. А на муниципальном уровне большинство из них просто отсутствуют. Все это обуславливает необходимость и целесообразность использования социологических оценок результативности социальной политики и разработки соответствующей системы показателей и методики.

При разработке методологических, методических и организационных подходов социологической оценки результативности социальной политики в региональных и муниципальных образованиях использовался системный подход, что позволяет оценить их ретроспективное, ситуативное и перспективное со-

стояние, как достижения, так и недостатки, как характеристики отдельных направлений и механизмов социальной политики, так и её объектов и субъектов. Кроме этого, разработанная социологическая методика предусматривает деление показателей на три вида: общие, результирующие и деятельностные. Общие показатели – это характеристики общего положения дел в здравоохранении, образовании, жилищно-коммунальной сфере, социальной защите населения, сфере культуры, досуга и спорта, семейной и демографической политике, состоянии экологии, трудовой сфере и работе правоохранительных органов; деятельностные индикаторы показывают, как работают те или иные структуры в рамках исследуемой проблемы в изучаемых направлениях; по результирующим показателям можно оценить конечный результат этой деятельности (в качестве результирующих показателей лучше всего брать сравнительные – с эталоном, определенным периодом, соседними объектами или средними значениями).

В предложенном авторами социологическом инструментарии предусмотрены такие вопросы-индикаторы, как оценка современного состояния названных направлений социальной политики, как минимум, по трем аспектам (общие, ситуативные показатели), сравнение этих направлений в разных муниципальных образованиях региона (результирующие, ситуативные), удовлетворенность работой муниципальных органов власти (деятельностные, ситуативные, оценка субъектов социальной политики), оценка изменений, произошедших за последние 2-3 года в изучаемых сферах (результирующие, ретроспективные), определение уровня жизни населения (общие и результирующие, ситуативные), удовлетворенность респондентов отдельными сторонами своей жизни (результирующие, ситуативные), мнение об основных причинах недостаточной эффективности социальной политики (показатели проблем, недостатков), выбор наиболее приоритетных направлений социальной политики в ближайшие годы (перспективные), определение категорий населения, в наибольшей степени нуждающихся в социальной поддержке (объекты социальной политики), оценка механизмов реализации социальной политики. Всего методика содержит 75 вопросов плюс социально-демографический блок.

Кроме традиционного количественного и сравнительного анализа ответов респондентов на вопросы разработанной анкеты в соответствии с поставленными задачами, методика предусматривает расчет агрегатных показателей, которые комплексно характеризуют состояние той или иной сферы и социальной политики в целом. Также она предполагает интегральную оценку по подсистемам общих, деятельностных и результирующих показателей; ретро- и ситуативным показателям. При этом показатели рассчитываются по пятибалльной шкале, где 1 – минимальное значение, а 5 – максимальное, что обеспечивает сравнимость данных. Принцип получения показателей един: каждому ответу респондента присваивается оценка от 1 до 5 в зависимости от «качества» его ответа (чем положительнее ответ,

позитивнее отношение человека к оцениваемому явлению, объекту, процессу, тем выше балл).

На основе разработанной методики для оценки результативности социальной политики и подготовленной инструкции в июле-августе 2012 года был организован и проведен репрезентативный анкетный социологический опрос жителей города Белово Кемеровской области. В качестве объекта исследования выступало взрослое население (18 лет и старше) города, предмета – отношение к социальной политике. Отбор респондентов осуществлялся по квотно-маршрутной выборке и охватил 400 человек. Основными признаками, обеспечивающими пропорциональность отбора элементов генеральной совокупности, стали пол, возраст, территория проживания; тип жилья. Математическая проверка полученных данных показала, что при коэффициенте доверия 0,96 ошибка выборки по общему массиву данных не превышает 5 процентов.

Результаты исследования показали, что по *общим* показателям, отражающим положение дел в соответствующих сферах в целом, лидирует такое направление социальной политики, как «обеспечение материального благосостояния» (уровень жизни) – 4,1 балла. Однако следует учесть, что набор индикаторов для расчета оценок «уровень жизни» отличается от показателей по другим направлениям социальной политики. Поэтому сравнение данного направления с другими в определенном смысле условно. Также выше среднего значения общая оценка по «образованию» (3,5); на уровне среднего значения – «здравоохранение» (3,4), «физкультура, спорт и досуг» (3,4). Самые скромные оценки достались «жилищно-коммунальной сфере» и «социально-трудовым отношениям» – по 2,9 балла.

По *деятельностным* оценкам, отражающим работу управленческих структур, лидируют «семейная и демографическая политика» (3,3 балла), «физкультура, спорт, досуг» (3,3), а также «здравоохранение» (3,2) и «обеспечение правопорядка» (3,2). В арьергарде опять оказались «жилищно-коммунальная сфера» (2,6) и «социально-трудовые отношения» (2,7). Показатель «уровень жизни» в расчете итоговой деятельности оценки не участвовал.

Результатирующие показатели (сравнительные оценки фактического состояния составляющей социальной политики и личной удовлетворенности в соответствующей сфере жизнедеятельности) колеблются от 2,8 баллов за «материальное благосостояние» до 3,5 баллов – за «семейно-демографическую политику».

Интегральные оценки по отдельным направлениям социальной политики, аккумулирующие три предыдущих показателя, на первое место вывели «уровень жизни» (3,6). Но учитывая специфику этого показателя, назовем среди более успешных сфер еще

две – «социально-демографическую политику», «физкультуру, спорт и досуг». Соответствующие оценки выше общего среднего балла – по 3,3. В конце списка оказались «жилищно-коммунальная сфера» (2,9), «социально-трудовые отношения» (2,9), а также «социальная защита населения» (3,0) и «экологическая политика» (3,0).

Итоговая оценка социальной политики (*результативность*) составила 3,2 балла, немного превысив теоретическое среднее (3 балла). На ее рост «сработала» *общая* оценка (3,4) и, прежде всего, «уровень жизни». Ниже других оказалась *деятельностная* составляющая (3,0). Чуть-чуть ниже среднего и *результатирующий* балл (3,1).

Использованная в исследовании методика позволила получить не только формализованное количественное оценивание параметров результативности социальной политики, но и содержательный анализ таких вопросов, как наиболее актуальные социальные проблемы людей; их отношение к объектам и субъектам социальной политики, используемым механизмам; социальные ожидания населения.

Заключительной стадией анализа данных явилась разработка схемы сопоставления социологических и статистических оценок результативности социальной политики (на любом уровне). В данном случае предлагается сопоставлять показатели социологической и статистической результативности и интерпретировать их. Если оба показателя совпадают (выше среднего значения или ниже среднего значения), то объяснение однозначно – результативность политики высокая или низкая. Но возможны различные сочетания (по одному показателю значение высокое, по второму низкое; по одному показателю среднее, по второму высокое или низкое). В данных случае требуется более тщательный и глубокий анализ и поиск причин несовпадения социологических и статистических показателей.

Полученные аналитические данные позволили сделать ряд выводов и рекомендаций. Поскольку на региональном уровне наибольшие отрицательные изменения произошли в группе статистических показателей «демография и семейная политика», а также «социально-трудовые отношения», именно эти направления социальной политики рекомендуется взять на особый контроль региональным органам управления. Особого внимания требует миграционная политика и безопасность труда.

На муниципальном уровне (город Белово) особым аспектом внимания управленцев должны стать такие направления социальной политики, как жилищно-коммунальная сфера, социально-трудовые отношения, социальная защита населения, а также экологическая политика. Именно эти направления социальной политики получили и самые низкие итоговые значения результативности.

Литература

1. Морозова, Е. А. Качество жизни населения: теория и практика социологического изучения / Е. А. Морозова; отв. ред. Е. Я. Пастухова, Б. Г. Прошкин, А. В. Мухачёва. – Кемерово: КемГУ, 2011. – 261 с.

Информация об авторах:

Морозова Елена Алексеевна – доктор экономических наук, профессор, декан экономического факультета КемГУ, 8(3842) 36-50-18, morea@inbox.ru.

Elena A. Morozova – Doctor of Economics, Dean of Economics Faculty, Kemerovo State University.

Бельчик Татьяна Алексеевна – кандидат экономических наук, доцент кафедры менеджмента КемГУ, 8(3842) 36-50-18, talbel@rambler.ru.

Tatyana A. Belchik – Ph. D. in Economics, Associate Professor of Management Department, Kemerovo State University.

Головина Ольга Васильевна – старший преподаватель Беловского института филиала КемГУ.

Olga V. Golovina – Senior Professor of Belovo Institute branch of Kemerovo State University.

Кочнева Оксана Петровна – заведующая социологической лабораторией КемГУ, 8(3842) 58-42-41, smiop@ngs.ru.

Oksana P. Kochneva – Head of Sociological laboratory, Kemerovo State University.

Лузгарева Ольга Ивановна – кандидат социологических наук, доцент кафедры менеджмента КемГУ, 8(3842) 58-42-41, luzgareva_olga@mail.ru.

Olga I. Luzgareva – Ph. D. in Sociology, Associate Professor of Management Department, Kemerovo State University.

Мухачева Анна Валентиновна – ассистент кафедры менеджмента КемГУ, 8(3842) 58-42-41, oblakkko@mail.ru.

Anna V. Mukhacheva – Teaching Assistant of Management Department, Kemerovo State University.

Пастухова Елена Яковлевна – доцент кафедры менеджмента КемГУ, 8(3842)58-42-41, peau.13@yandex.ru.

Elena Y. Pastukhova – Associate Professor of Management Department, Kemerovo State University.

Сухачева Анна Вячеславовна – аспирант кафедры менеджмента экономического факультета КемГУ, 8(3842)36-31-29, anisha86@mail.ru.

Anna V. Sukhacheva – postgraduate student of Management Department, Kemerovo State University.

ПЕРСОНАЛИИ

ЗАХАРОВ ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**член-корреспондент РАН, заслуженный деятель науки РФ,
действительный член МАН ВШ и РАЕН,
лауреат премий Совета Министров РСФСР и правительства РФ,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии твердого тела ХФ КемГУ,
заведующий лабораторией неорганических наноматериалов ИУХМ СО РАН**



Захаров Юрий Александрович родился 30 марта 1938 г. в г. Анжеро-Судженске Кемеровской области. Окончил химический факультет Томского государственного университета (1960 г.). После окончания аспирантуры Томского политехнического университета (1960 – 1963 гг.), защиты диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук (1963 г.), и докторской диссертации в 1975 г. заведовал кафедрой технологии неорганических веществ и радиационной химии Томского политехнического университета, развившейся к 1978 г. в крупнейшую в вузах г. Томска.

В 1978 г. был назначен ректором Кемеровского государственного университета (КемГУ). Его заслугой является превращение образованного в 1974 г. КемГУ в крупнейший в Кузбассе, значимый для региона научно-образовательный комплекс, который оказывает существенное влияние на качественные характеристики развития экономики, социокультурной среды Кузбасса, который и вошел в 1995 – 2004 гг. в число 100 ведущих университетов России.

По его инициативе были созданы первые в Кемеровской области Центр новых информационных технологий, Институт дистанционного образования, институты-филиалы КемГУ с собственной МТБ и штатами в городах области. Один из первых в России Центр непрерывного образования, который объединял дошкольный, школьный, вузовский и поствузовский уровни в единую систему, Ассоциация вузов и академических учреждений, которую он также возглавил. Это был один из первых в РФ опытов создания единой научно-образовательной системы, удостоенный в 1999 г. премии Правительства РФ в области образования.

Ю. А. Захаров признан международным и российским научным сообществом как крупный ученый в области физикохимии твердого тела. Область его научных интересов – физические процессы и химические превращения в твердых энергетических веществах (взрывчатые вещества, окислители, хранители информации и др.), наноразмерные материалы.

Ю. А. Захаровым создана Сибирская научная школа по физикохимии энергетических и наноразмерных веществ, признанная мировым научным сообществом одной из наиболее авторитетных в этой области, и определенная (1998 – 2005 гг.) как одна из ведущих научных школ РФ (единственная в Кузбассе с таким статусом).

Ю. А. Захаровым создана Сибирская научная школа по физикохимии энергетических и наноразмерных веществ, признанная мировым научным сообществом одной из наиболее авторитетных в этой области, и определенная (1998 – 2005 гг.) как одна из ведущих научных школ РФ (единственная в Кузбассе с таким статусом).

Итоги его научных исследований отражены более чем в 550 печатных работах, из которых более 420 опубликованы в центральных и зарубежных изданиях (в т. ч. в шести коллективных монографиях, а также в 16 обзорах и девяти авторских свидетельствах).

Значительны достижения Ю. А. Захарова в подготовке научно-педагогических кадров высшей квалификации: 17 его учеников защитили докторские диссертации, свыше 40 – кандидатские, более 12 выросли в руководителей научно-исследовательских коллективов, кафедр, факультетов, стали проректорами вузов Сибири. Признанием заслуг научной школы и авторитета ее руководителя является избрание Ю. А. Захарова членом-корреспондентом РАН (1991), членом Президиума СО РАН (1997 – 2002) и членом ряда научных советов РАН, действительным членом Международной академии наук высшей школы (1992) и РАЕН (1998). В разное время он занимал посты председателя Кузбасского центра Международной академии наук высшей школы, председателя Кузбасского центра Российской академии образования.

Ю. А. Захаров проявил себя как талантливый организатор не только науки, но и образования в регионе и на российском уровне. Председатель Совета ректоров вузов Кузбасса в 1993 – 2004 гг., председатель Кузбасского научно-образовательного комплекса с 1992 г. В 1988 – 1996 гг. – член совета Государственной программы «Университеты России», в 1994 – 1998 гг. – руководитель раздела Государственной программы «Создание компьютерной сети для науки и высшего образования», в 1997 – 2000 гг. – член совета Росминвуза по дистанционному образованию, в 1994 – 2004 гг. входил в состав Совета Российского союза ректоров, в 1993 – 2004 гг. – в состав Совета Ассоциации вузов России, в 1993 г. – в число учредителей МАН ВШ, в 1996 – 2004 гг. – член Президиума евразийской ассоциации университетов.

В 14 томе широко известного биографического справочника «Кто есть кто в мире» (Who is who in the world), изданного в 1997 г., в числе биографий видных современников был опубликован и очерк о ректоре КемГУ Ю. А. Захарове. Материалы о нем опубликованы также в двух справочниках «Кто есть кто в России».

С первых лет своей научно-педагогической работы он принимал активное участие в общественной жизни и работе выборных органов государственной власти: член правления Томской областной организации общества «Знание» в 1975 – 1978 гг., в 1979 – 1988 гг. – председатель Кемеровского областного общества «Знание», член Правления общества «Знание» СССР и РСФСР. Депутат Кемеровского областного Совета народных депутатов XVII – XIX созывов (1980 – 1989 гг.). В 1983 – 1987 гг. – член облисполкома Кемеровской области. В 2002 – 2003 гг. – председатель Политсовета Кузбасского отделения партии «Единая Россия».

В 2005 г. после 27 лет служения Ю. А. Захаров ушел с поста ректора КемГУ и посвятил себя научно-педагогической работе, оставаясь заведующим кафедрой химии твердого тела КемГУ. Принял на себя обязанности научного руководителя Кемеровского филиала ИХТТМХ СО РАН. Директор-организатор Института углехимии и материаловедения СО РАН (2010 – 2011 гг.), с 2011 г. – зав. лабораторией неорганических наноматериалов ИУХМ СО РАН.

Имеет правительственные, отраслевые и общественные награды и звания: 1958 г. – медаль «За освоение целинных земель»; знак «За отличные успехи в области высшего образования СССР» (1985 г.); 1986 г. – орден Трудового Красного Знамени; 1998г. – орден Почета; лауреат премии Правительства РФ в области образования (1998 г.), двух премий Совета Министров РСФСР за научно-технические работы (1984 г., 1987 г.), премии «За особый вклад в социально-экономическое и культурное развитие Кузбасса»; вписан в Книгу почета Сибири (2002 г.); лауреат международного конкурса «Золотая медаль SPI» (2002 г.); награжден медалью МАН ВШ «За заслуги перед высшей школой» (2003 г.), медалью К. Д. Ушинского (2004 г.); имеет почётное звание «Ректор года 2004», международную награду «Sacred Sofia»; заслуженный деятель науки РФ (2002 г.); Орденский знак (Золотая звезда славы) НБФ «Национальная слава» (2007 г.); памятный знак «За заслуги перед КемГУ» (2011 г.).

*Редколлегия журнала
«Вестник КемГУ»*

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Для публикации в «Вестнике КемГУ» принимаются статьи, в которых отражаются результаты актуальных фундаментальных и прикладных научных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ, посвященных проблемам высшего образования и развитию науки в высшей школе и соответствующие тематике журнала. Представленный к публикации материал может иметь разнообразный характер: от постановки проблемных теоретических вопросов, предложений разработки новых направлений в науке до анализа результатов конкретных исследований.

Статьи принимаются в соответствии с перечнем научных направлений ВАК:

01.00.00	Физико-математические науки	10.00.00	Филологические науки
02.00.00	Химические науки	12.00.00	Юридические науки
03.00.00	Биологические науки	13.00.00	Педагогические науки
05.00.00	Технические науки	19.00.00	Психологические науки
07.00.00	Исторические науки и археология	22.00.00	Социологические науки
08.00.00	Экономические науки	23.00.00	Политология
09.00.00	Философские науки	25.00.00	Науки о земле

ПОРЯДОК ПРЕДОСТАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА В РЕДАКЦИЮ

1. Текст статьи представляется в редакцию на русском языке, на электронном носителе, проверенном на отсутствие вирусов, в виде файла с расширением *.doc*, построенного средствами Microsoft Word 97-2007, и одного печатного экземпляра на стандартных листах формата 210×297 мм. Иногородные авторы могут представлять указанные материалы по электронной почте vestnik@kemsu.ru. Электронная версия должна быть идентична распечатанному тексту, в случае расхождения, за основу берется печатный вариант.

2. Рекомендуемый объем статьи, включая аннотацию и список литературы, 16 – 25 тыс. знаков без пробелов.

3. Авторам материалов естественнонаучного направления необходимо дополнительно предоставить экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

4. Все статьи, поступившие в редакцию, проходят рецензирование, где анализируются актуальность темы, научная новизна и оригинальность решений, доказательная база, строгость и однозначность выводов, оснащенность научным аппаратом, качество иллюстративного материала, и публикуются по решению редакционной коллегии журнала.

5. Редакция имеет право проводить сокращения и редакционные изменения текста рукописей.

6. Работы общественно-публицистического характера к рассмотрению и публикации не принимаются.

7. Представленные статьи могут быть возвращены автору на доработку или отклонены из-за несоответствия профилю журнала, неприемлемого объема, отрицательного итога экспертизы или несоблюдения правил оформления. Рукописи, не принятые к публикации, авторам не высылаются. Гонорар за опубликованные статьи не выплачивается.

8. Не допускается свыше двух статей одного автора в одном номере журнала.

9. *Статьи аспирантов печатаются в журнале бесплатно при наличии справки из отдела аспирантуры.*

10. Статьи включаются в выпуск только после положительного решения редколлегии и предоставления копии платежного документа в редакцию журнала.

11. Представление оригинальной статьи к публикации в «Вестнике КемГУ» означает согласие авторов на передачу права автора на воспроизведение, распространение и доведение до всеобщего сведения любым способом.

СТРУКТУРА СТАТЬИ

1. Индекс универсальной десятичной классификации (УДК).
2. Название статьи.
3. Инициалы и фамилия автора (авторов).
4. Аннотация/реферат.
5. Ключевые слова.
6. Текст статьи с таблицами, рисунками, формулами.
7. Список литературы.
8. Публикуемые сведения об авторе (авторах): фамилия, имя, отчество; ученая степень, ученое звание; должность, место работы; служебные или домашние телефоны, адрес электронной почты (e-mail).

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

1. Текст набирается без форматирования и нумерации страниц, с учетом абзацев и особых указаний в требованиях к оформлению статей.
2. Последовательность элементов оформления – в соответствии со структурой статьи.
3. Заголовок статьи (не более 3 строк) необходимо предоставить на русском и английском языках.
4. Инициалы и фамилия автора (авторов) – через запятую.
5. Статья должна быть снабжена аннотацией на русском и английском языках. **Аннотация к статье должна быть:** информативной (не содержать общих слов); оригинальной; содержательной (отражать основное содержание статьи и результаты исследований); структурированной (следовать логике описания результатов в статье); компактной (укладываться в объем от 120 до 250 слов). **Аннотация должна включать следующие аспекты содержания статьи:** предмет, цель работы; метод или методологию проведения работы; результаты работы; область применения результатов; выводы.
6. Статья должна быть снабжена ключевыми словами на русском и английском языках (рекомендуемое количество ключевых слов – 5–7).
7. При вставке формул использовать только Microsoft Equation 3.0 (встроенный редактор формул Microsoft Office), расположение формул на странице – по центру. Нумеровать рекомендуется лишь формулы, на которые имеются ссылки.

Например:

$$J_q^+ : q = \begin{cases} \operatorname{Re}(z_1 / z_2)i + \operatorname{Im}(z_1 / z_2)j + \\ + \frac{|z_1|^2 - |z_2|^2}{|z_1|^2 + |z_2|^2}k \mid z_2 \neq 0, \\ k \mid z_2 = 0. \end{cases} \quad (12)$$

8. Рисунки и подписи к ним располагаются непосредственно в тексте. Рисунки должны иметь формат .jpg, допускать перемещение в тексте и возможность уменьшения размеров, в черно-белой палитре.
9. Объекты, созданные средствами Microsoft Office, должны допускать возможность редактирования.
10. Таблицы нумеруются, если их число более одной.
11. Ссылки на цитированную литературу приводятся в квадратных скобках в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008 «СИБИД. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления».

Например:

Ссылка на полный текст документа [6].

Ссылка на фрагмент текста документа или статью в периодическом издании [6, с. 24–28].

12. Список литературы располагается после текста статьи, нумеруется (начиная с первого номера) в алфавитном порядке, предваряется словом «Литература» и оформляется в соответствии с ГОСТ 7.1-2003 «СИБИД. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления». Под одним номером допустимо указывать только один источник.
13. Сокращения в тексте – по ГОСТ 7.0.12-2011 «СИБИД. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила». Допускается использование аббревиатур.
14. Примечания и сноски оформляются непосредственно в **тексте** в круглых скобках курсивом.
Например: текст (*Прим. автора: текст примечания*).
15. Внедренные шрифты, используемые в тексте статьи, предоставляются отдельными файлами.
16. На последней странице статьи указываются публикуемые сведения об авторах **на русском и английском языках:** полное название учреждения, где выполнено исследование; фамилии, имена и отчества авторов полностью; ученая степень, звание, должность, место работы, номера контактных телефонов, адрес электронной почты всех авторов.
17. На последней странице статьи должны быть подписи всех авторов.

РЕКВИЗИТЫ РЕДАКЦИИ

Адрес: 650043, Кемерово, ул. Красная, 6, редакция журнала «Вестник КемГУ»
 Телефон: (3842) 58-13-01
 Факс: (3842) 58-38-85
 Электронный адрес: vestnik@kemsu.ru
 Адрес в Интернет: <http://www.kemsu.ru/science/bulletin.htm>

ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛ

Периодичность выхода журнала – 4 выпуска в год.

Минимальный период подписки – 3 месяца (1 выпуск).

Подписка проводится через отделения связи по каталогу «Пресса России» – подписной индекс 42150.

Стоимость подписки указана в каталоге.

Редакция журнала приглашает авторов к сотрудничеству

Подробная информация на сайте издателя:

<http://www.kemsu.ru/science/bulletin.htm>

Подписано к печати 28.08.2013 г. Формат А 4.

Дата выхода в свет 20.09.2013 г.

Печать офсетная. Бумага Sveto Copy. Усл. печ. л. – 16,25. Уч.- изд. л. – 12,75.

Тираж 500 экз. Заказ № _____

Цена свободная.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Кемеровский государственный университет».

650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6, <http://kemsu.ru>.

Отпечатано в ООО ПК «ОФСЕТ». 650001, Кемерово, ул. 40 лет Октября, 1б.