

Сибирское отделение РАН
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский государственный университет
Научно-образовательный центр «Молекулярный дизайн
и экологически безопасные технологии»

Серия «Экология»
Издается с 1989 г.
Выпуск 79

О. И. Ломовский, В. В. Болдырев

**МЕХАНОХИМИЯ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ
ЗАДАЧ**

Аналитический обзор

Новосибирск, 2006

ББК Л11-642+Л100.9

Ломовский, О. И. Механохимия в решении экологических задач = Mechanochemistry for Solving Environmental Problems : аналит. обзор / О. И. Ломовский, В. В. Болдырев ; Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, ИХТТМ СО РАН, НГУ, Науч.-образ. центр «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии». – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2006. – 221 с. – (Сер. Экология. Вып. 79).

ISBN 5-94560-112-8

Рассмотрены основные типы механохимических эффектов и химические реакции, протекающие в смесях порошков твердых реагентов при механической обработке, изменение реакционной способности твердых веществ вследствие образования дефектов, протекание химических процессов в присутствии механически активированных твердых фаз. Технологические возможности механохимии иллюстрируются примерами создания экологически чистых и малоотходных химических процессов в различных областях, среди которых основными являются: переработка минерального, возобновляемого растительного, пищевого сырья; переработка техногенного сырья, в том числе в строительные материалы; очистка воды и атмосферы, реабилитация загрязненных территорий. Применение механохимических методов позволяет разработать технологии нового экологического уровня.

Особенно эффективны твердофазные технологии для переработки неорганических и органических отходов различных производств, когда продукты можно использовать в составе строительных, вяжущих, гелеобразующих материалов. Продукты новой технологии обладают существенными экологическими преимуществами.

Обзор предназначен для специалистов промышленных предприятий и венчурных фирм, экологов и студентов соответствующих специальностей.

The main types of mechanochemical effects and chemical reactions taking place in the mixtures of reagent powders under mechanical treatment are considered. Reactivity changing of solids due to the defects formation and chemical process in the presence of mechanically activated solids are also under scope. Mechanochemical technology possibilities are illustrated by ecologically friendly and wasteless chemical processes. Treatment of mineral, renewable plant and technogenic raw materials including treatment into construction materials, for water and atmosphere purification, rehabilitation of contaminated territories are the among considered processes. Application of mechanochemical approach leads to the new level possibilities.

Solid state technologies are most effective in the cases of their products utilization in the construction, gel forming materials, binders. Products of new technologies have the ecological advantages also.

The review is addressed to the specialists of industry and joint ventures, ecologists and students of chemical, biological and ecological engineering.

Ответственный редактор д-р хим. наук Е.Г. Аввакумов

Обзор подготовлен к печати д-ром пед. наук О.Л. Лаврик
канд. пед. наук Т.А. Калюжной
М.Б. Зеленской
Л.Б. Шевченко

ISBN 5-94560-112-8 © Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Российской академии наук
(ГПНТБ СО РАН), 2006

ВВЕДЕНИЕ

Реакционная способность твердых веществ ограничена малой подвижностью элементов, из которых они состоят. Поэтому большая часть используемых химических технологических процессов включает жидкие и газообразные фазы. Однако высокая подвижность этих фаз создает проблемы: трудно поддерживать герметичность реакторов, выделять продукты реакции, хранить отходы. В этой связи химические процессы с участием твердых веществ имеют преимущества. Механическое воздействие на твердые тела во многих случаях является удобным способом обеспечить подвижность элементов твердого тела в момент превращения и запasti необходимую для химического превращения энергию.

Применение механохимии для решения экологических задач базируется на использовании различных типов механохимических эффектов. Механическое воздействие на твердые вещества приводит как к их диспергированию, так и к образованию дефектов в кристаллической решетке. Порошки твердых веществ с большей поверхностью быстрее реагируют как с флюидными фазами, так и между собой. Накопление дефектов обычно повышает реакционную способность твердых тел. Предварительная обработка твердых веществ ускоряет их взаимодействие с газами и жидкостями. Механохимическое активирование широко применяется в процессах выщелачивания минерального сырья, переработки техногенного сырья и отходов, получения активных адсорбентов для очистки воды и газов.

Использование взаимодействия твердых веществ друг с другом при механическом воздействии позволяет в некоторых случаях исключить из технологии воду и растворители, соответственно исключить и сброс в окружающую среду жидких отходов. В обзоре представлены некоторые примеры реализации такого подхода, например в химической промышленности. По-видимому, развитие работ в этой области позволит приблизиться к наиболее эффективному способу устранения экологических проблем – созданию безотходных и малоотходных технологий.

Механическое воздействие на смеси твердых веществ с жидкостями резко ускоряет их взаимодействие. Полагают, что в механических активаторах ударного действия при обработке пульп могут реализоваться условия, близкие к гидротермальным. Процессы, основанные на этом эффекте,

например, используются при переработке сырья в пищевой, легкой, бумажной промышленности. Вследствие углубления степени переработки сырья и интенсификации повышается эффективность процессов и уменьшается образование отходов. Многие виды отходов других технологий можно перерабатывать аналогичным методом.

Цель настоящего обзора – рассмотрение основных типов механохимических эффектов и удачных примеров использования механохимических методов для решения экологических задач. Обзор ориентирован на потребности специалистов-практиков, которым важно знать, существуют ли прецеденты решения их конкретных технологических проблем.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ТЕХНОЛОГИИ

Влияние механического воздействия на протекание химических реакций является одной из операций, известных человечеству с самых первых шагов становления цивилизации. Интерес к использованию этих процессов существовал всегда: с первых попыток получения огня в доисторический период, экспериментов алхимиков, пытавшихся добиться превращения одних металлов в другие при растирании реагентов в ступке. Этапы развития механохимии связаны с изучением природы чувствительности различных взрывчатых веществ к удару, трению и другим видам механического воздействия, получением полимерных материалов, поисками нетрадиционных экологически чистых методов неорганического и органического синтеза. А для того чтобы использовать механохимию достаточно эффективно, надо было исследовать природу механохимических реакций, знать механизм протекания процессов, нужен был научный подход к их изучению.

В 1891 г. В. Оствальд, рассматривая в своем учебнике физической химии различные виды стимулирования химических процессов, впервые вводит термин механохимия. Хотя термин Оствальда относился к протеканию химических реакций во всех агрегатных состояниях, наибольшее развитие получили исследования химических реакций, протекающих в твердом состоянии и инициируемых механическим воздействием или испытывающих влияние предварительной механохимической обработки на протекание процесса.

Ощутимый вклад в развитие механохимии в конце XX в. внесен школой Тиссена в ГДР, Т. Кубо в Японии, Лином в Израиле, Ткачевой в Чехословакии, Ф. Боуденом в Великобритании.

Истории возникновения и развития механохимических исследований посвящены также обзоры /1, 2/. Принято считать /3/ одним из пионеров механохимии американского химика Керри Ли, первым установившего специфику механохимических процессов и их отличие от процессов термических на примере разложения галогенидов серебра /4/. Однако, строго говоря, не меньше оснований считать пионером механохимии и М. Фарадея, наблюдавшего ускорение дегидратации кристаллогидратов при механическом воздействии на них.

В России, по-видимому, одной из первых была работа Ф. Флавицкого /5/, наблюдавшего протекание твердофазных реакций при механической обработке порошков. Позднее эти работы были продолжены в Ленинградском университете как метод качественного анализа руд и минералов /6/, а затем и в Сибири, в Томском университете /7–9/. Одновременно в СССР в сороковые годы проводились исследования природы чувствительности взрывчатых веществ к удару /10, 11/. Примерно в это же время в связи с большой ролью, которую стали играть полимеры в народном хозяйстве, появился интерес к механохимии у химиков – полимерщиков /12, 13/.

В СССР существовали четыре главных центра, в которых проводились исследования в области механохимии /2, 14/.

1. Институты физической химии и химической физики АН СССР в Москве, где были выполнены важные теоретические исследования, касающиеся природы и механизма механохимических процессов в самых различных системах /13, 15–17/.

2. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе в Ленинграде, где школой С. Журкова были проведены исследования по механизму химических реакций, происходящих при механическом воздействии на полимеры /18, 19/. В последнее время в Санкт-Петербурге появились работы по термодинамике механохимических процессов, выполненные А.И. Русановым /20, 21/.

3. Сибирская школа по механохимии неорганических веществ. Первые работы были выполнены в середине 50-х гг. в Томском университете /7–9/, а затем центр тяжести исследований был перенесен в Сибирское отделение Академии наук, где в институтах химической кинетики и горения, геологии и геофизики, физико-химических основ переработки минерального сырья, неорганической химии были развернуты работы как в области теории механохимических процессов в неорганических системах, так и в использовании механохимии для решения прикладных задач, связанных с переработкой минерального сырья, неорганического синтеза, материаловедения, катализа и т.д. /22–34/.

4. Научно-производственное объединение «Дезинтегратор» и Таллинский политехнический институт в Эстонской ССР, в которых под руководством И. Хинта проводились работы, связанные главным образом с использованием сконструированных эстонскими учеными стержневых мельниц-дезинтеграторов в народном хозяйстве /35–37/.

Исследования в области механохимии проводились в научных и научно-технических центрах в Киеве /38/, Иваново /39, 40/, Свердловске /41/, Уфе /42/, Минске /43/ и других городах СССР.

Интерес к механохимии не ослабевает, круг ученых, вовлеченных в исследования по механохимии, непрерывно расширяется. По данным, приведенным в /44, 45/, начиная с 1970 г. число публикаций в области ме-

ханохимии и механической активации стремительно растет, увеличиваясь каждый год в десять раз.

Новые механохимические центры появились во Франции, Италии, ФРГ, США, Китае, Южной Корее, Японии, Индии, Канаде.

1.1. Влияние давления на вещество

Механическое воздействие на вещество обычно представляет некоторую комбинацию давления и сдвига. Поэтому важно выяснить роль каждого из этих компонентов в изменении физико-химических свойств твердых веществ, претерпевающих воздействие. Отсюда необходимость исследований, в которых нагружение производится равномерно по всем направлениям, или, как еще его называют, влияние гидростатического давления. Эта область науки получила развитие, начиная с работ Г. Таммана и П. Бриджмена /46/, выполненных еще в начале XX в., не потеряла свое значение в настоящее время и занимает одну из ключевых позиций в современной химии твердого тела.

По сравнению с влиянием температуры на реакции в твердых телах влияние давления изучено гораздо хуже. Главной причиной, по-видимому, являются трудности, связанные с техникой эксперимента и наблюдением за протеканием процесса, происходящего при высоких давлениях. Можно выделить четыре основных направления, по которым высокое давление может оказывать влияние на протекание химических реакций в твердой фазе /47/.

Давление влияет на межгранулярные взаимодействия в смеси из твердых веществ, вступающих в твердофазную реакцию. Важно, как это показано в работах Коматсу /48/, учитывать число и площадь контактов, поскольку именно они, а не соотношение площадей поверхности реагирующих частиц, определяют скорость твердофазной реакции, по крайней мере, в начале процесса.

В /49/ это показано на примере синтеза из оксидов феррита никеля и алюминатов цинка и магния под давлением от атмосферного до 60 килобар. Наблюдаемое сильное ускорение этих реакций объясняется увеличением площади контакта реагирующих частиц и улучшением условий для диффузии вдоль межфазовых поверхностей. Эффект влияния давления характеризуется некоторым оптимальным значением, приходящимся на 40 килобар. Дальнейшее повышение давления приводит к замедлению реакции, поскольку на этой стадии решающим фактором становится диффузия через вакансии в объеме частиц, которую давление тормозит. В некоторых случаях изменение скорости реакции и степени превращения под действием внешнего давления может рассматриваться как признак участия в процессе промежуточной газовой фазы /50/.

Другим результатом действия давления являются изменения, которые происходят при этом внутри самих частиц твердых веществ /51/. Эти изменения, в свою очередь, подразделяются на изменения реальной структуры, и прежде всего, концентрации различного рода дефектов, изменения межатомных расстояний и углов связей и изменения, происходящие в самих атомах или ионах под действием давления. Изменения в концентрации точечных дефектов под действием давления определяются в основном тем, расширяется ли кристаллическая решетка при образовании дефекта или, наоборот, сжимается. Отсюда следует, что при увеличении давления, при прочих равных условиях, концентрация ионных вакансий должна уменьшаться, а межузельных ионов, наоборот, увеличиваться. Это приводит к различному характеру влияния давления на процессы диффузии в твердом теле и в том числе на твердофазные химические реакции, в которых диффузия через слой твердофазного продукта является лимитирующей стадией.

Под воздействием давления изменяются и свойства, связанные с изменением межатомных расстояний и углов связей между ними /52/. В результате происходит уменьшение ширины запрещенной зоны, и диэлектрик может превратиться в полупроводник и даже металл. Тем самым эффект, который в начале прошлого века предсказывали Херцфельд и Мотт, был подтвержден экспериментально.

Ниже приводится таблица, заимствованная нами из /51/, в которой приводятся основные типы превращений, происходящих в твердых телах при воздействии на них гидростатического давления.

I	II	III	IV
1-го рода полиморфные переходы, сопровождающиеся изменением структуры, электронная система неизменна	Полиморфные переходы первого рода с изменением электронной подсистемы	Изменения электронной подсистемы как следствие значительных изменений объема или структуры	Постоянное изменение электронной подсистемы
fcc $\rightarrow$ sc KCl, KBr, KJ	bcc $\rightarrow$ hcp (ферро $\rightarrow$ парамагн. железо)	s $\rightarrow$ d переходы в Cs, Rb, K	Восстановление Fe(III) до Fe(II) Спиновые изменения в частично заполненных оболочках
fcc $\rightarrow$ hcp свинец	структура алмаза $\rightarrow$ структура белого олова Si, Ge, InSb, GaAs полупроводник $\rightarrow$ металл	f $\rightarrow$ d Ce	Образование донорно-акцепторных комплексов в молекулярных кристаллах и комплексах редких земель

Таблица не может считаться полной и охватывающей весь накопленный к настоящему времени экспериментальный материал, тем не менее, ее основа может быть и сейчас удобной при рассмотрении влияния гидростатического давления на твердые тела. Существенные дополнения, по-видимому, могут быть внесены при рассмотрении влияния на молекулярные кристаллы. Специфика заключается в изменениях, происходящих при этом как внутри самой молекулы, так и в межмолекулярных взаимодействиях внутри кристалла, которые реализуются обычно за счет водородных связей и связей Ван дер Ваальса.

Круг исследований, посвященных влиянию давления на физико-химические свойства твердых веществ, непрерывно расширяется. Причем в последнее время четко прослеживается тенденция к усилению подобного рода исследований молекулярных кристаллов /53–69/. Связано это, по-видимому, с большими возможностями, которые открывает это направление в понимании механизма межмолекулярных взаимодействий в биологических объектах, а также в изучении молекулярных кристаллов, используемых в качестве функциональных материалов, и их модифицирования (например, превращения органического ферромагнетика в антиферромагнетик).

Описаны результаты экспериментальных исследований поведения молекулярных и ионно-молекулярных кристаллов под действием гидростатического давления. Так, при гидростатическом сжатии дейтерированной щавелевой кислоты две водородные связи в структуре кристалла сжимаются, в то время как третья растягивается /57/. Детальное исследование структурных изменений в кристаллах с водородными связями проведено в /53–55/. Сжимаемость водородных связей в молекулярных кристаллах подробно исследована в работах /57–61/. Было установлено, что сжимаемость водородных связей зависит не только от вида связи, но и от характера упаковки молекул в кристалле. Так, в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ две водородные связи $\text{NH}\dots\text{O}$ сжимаются неодинаково. Более длинная связь сжимается в большей степени. В результате нитролиганд поворачивается, изменяются и длины связей между кобальтом и лигандами. Что же касается связей $\text{NH}\dots\text{Cl}$, то они ведут себя в структуре качественно различно. В то время как связи $\text{цис-NH}_3\dots\text{Cl}$ монотонно сжимаются при повышении давления, один из двух типов водородных связей в трансположении растягивается /66, 67/.

При действии гидростатического давления на кристаллы моноклинной модификации парацетамола сжатие водородных связей сопровождается изменением конформации молекулы – уменьшается угол между плоскостями ацетидагруппы и бензольного кольца. Сжатие же слоев орторомбической модификации парацетамола происходит изотропно. Полученные данные позволили объяснить механизм перехода моноклинной модификации в орторомбическую /57, 58, 68, 69/.

Отклик различных полиморфных форм глицина на действие давления различен. В то время как до 4 ГПа никаких фазовых переходов не проис-

ходит и изменение параметров решетки при увеличении давления сходно с тем, которое имеет место при понижении температуры /57, 58, 60–62/, β -модификация претерпевает фазовое превращение уже при 0,76 ГПа /67/. γ -форма под давлением в интервале 2,7–2,8 ГПа переходит в новую, до сих пор неизвестную модификацию, названную авторами δ -модификацией глицина /64, 65/.

Важной областью являются исследования влияния давления на биохимические объекты. Таким образом была, например, получена ценная информация о карбонил-карбонильных взаимодействиях, что важно для понимания β -складок и α -спиралей в белках, изучены структурные изменения в нуклеиновых кислотах.

Особое место занимают исследования влияния давления на проницаемость клеточных мембран. Давление может влиять как на структуру самой мембраны, так и за счет изменения конформации образующих ее молекул.

Изменение межмолекулярного расстояния и взаимной ориентации молекул при повышении давления может приводить не только к межмолекулярным, но и внутримолекулярным изменениям. Это было известно уже Бриджману, наблюдавшему полимеризацию бензола при повышении давления до 23–30 ГПа /46/. Так, сокращение длины ОН...О водородных связей, соединяющих молекулы в цепи, слои и спирали в структурах 1,3 циклогександиона и димедона существенно различаются /54/.

Действие гидростатического давления на процессы в неорганических системах исследуется достаточно широко. В качестве примера мы приведем здесь только такие, которые так или иначе связаны с изменением химических свойств и индуцируемых действием высоких давлений химическими превращениями.

Исследовано образование тройных интерметаллических соединений в псевдобинарных системах $\text{Hf}_2\text{Fe-Hf}_2\text{Cu}$, $\text{Hf}_2\text{Ni-Hf}_2\text{Mn}$, $\text{Hf}_2\text{Ni-Hf}_2\text{Cu}$ и их взаимодействие с водородом. Предложена модель размещения внедренных атомов водорода в пустотах интерметаллической матрицы, и выдвинуто предположение о зависимости валентного состояния водорода от его концентрации в интерметаллической матрице /70/.

Установлен интересный факт инверсии электронных уровней с различной симметрией, которая может происходить не только под действием внешнего давления, но и в ходе самой реакции, как это имеет место, например, при внедрении щелочных металлов в решетку углерода /70/, образовании интерметаллидов, одним из компонентов которых является щелочной металл.

В работах /71–73/ произведены измерения под давлением 4 ГПа спектров комбинационного рассеяния и ИК-спектров, которые позволили сопоставить параметры теоретически рассчитанной структуры натролита с экспериментальными данными. Обнаружено различное поведение натролита при его сжатии в водной среде, способной проникать в его пустоты, –

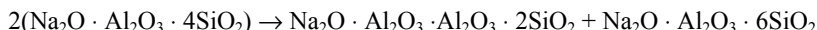
появляются фазовые переходы при 0,75 и 1,25 ГПа – и в глицерине, который в пустоты входить не может, и фазовыми переходами сжатие в этой среде не сопровождается.

Подводя итог, можно сказать, что исследования поведения твердых веществ под давлением весьма перспективны не только для понимания механохимических процессов, но и вообще как один из мощных методов исследования структурных и межмолекулярных взаимодействий. Особенно те, которые направлены на исследования в области супрамолекулярной химии.

1.2. Воздействие давления со сдвигом на физико-химические свойства твердых веществ и химические реакции с их участием

Наряду с исследованиями воздействия гидростатического давления на вещества проводились исследования, в которых кроме действия давления на вещество обеспечивались бы условия для сдвиговой деформации. Эти исследования были начаты в свое время Бриджменом, который сконструировал для этой цели специальную аппаратуру, позволяющую задавать необходимые для проведения эксперимента значения давления и сдвига, скорость деформации, температуру образца.

Модифицированные наковальни Бриджмена были использованы Р. Роем /74–75/ для изучения различного рода твердофазных процессов, начиная от полиморфных переходов и кончая твердофазными реакциями. Он показал, что сдвиговый компонент воздействия, не смещая положение равновесия между исходным веществом и продуктом реакции, оказывает сильное влияние на скорость процесса, которая может увеличиваться в сотни раз, и, соответственно, существенно увеличивается и глубина превращения. Так, например, разложение жадеита на нефелин и альбит при 350°C



под действием гидростатического давления и температуре 350°C не превосходит 10%, в то время как при одновременном воздействии давления и сдвига и той же температуре превращение проходит на 60%.

В /76, 77/ подобное устройство было использовано для получения сплавов с аномальной концентрацией компонентов и интерметаллидов. А. Жаровым /17, 78/ была проведена серия экспериментов, продемонстрировавшая возможности осуществления в устройстве, обеспечивающем одновременное нагружение и сдвиг, подобное наковальням Бриджмена, ряда химических реакций, используемых в органическом синтезе.

Особого внимания заслуживают исследования по механохимическому твердофазному синтезу в наковальнях в системах органических соединений. Пока механизм этих процессов, как, впрочем, и механизм твердофаз-

ных реакций между органическими твердыми веществами, изучен в гораздо меньшей степени, чем это имеет место в неорганическом синтезе.

В более позднее время появились работы по механохимическому твердофазному синтезу, в которых исследуется взаимодействие между низкомолекулярными твердыми органическими веществами. Результатом было обнаружение иницируемой действием давления и сдвига реакции полимеризации различных классов органических соединений, раскрытие бензольного и пиридиновых колец, резкое ускорение полимеризации по сравнению с аналогичными реакциями в жидкой фазе. Иницируемое механически твердофазное взаимодействие двух твердых веществ, одно из которых является донором электронов, а другое – акцептором, приводит к образованию свободных радикалов /79/.

1.3. Механическая активация и механохимические реакции в мельницах

Проведение механической активации в мельницах является наиболее распространенной операцией в механохимии. Главными причинами этого следует считать, во-первых, относительную простоту проведения эксперимента и, во-вторых, тот интерес, который проявляют к механохимии технологи, поскольку мельница является одним из самых распространенных аппаратов, в которых осуществляется механическое воздействие на вещество.

Вместе с тем и механика, и физика процессов, происходящих в таких аппаратах, до сих пор остаются предметом многочисленных исследований /80–95/. Большая часть этих исследований посвящена оптимизации процесса измельчения – процесса, главным в котором является получение максимальной поверхности твердого вещества при минимальных затратах энергии. Работ, посвященных исследованию этих машин при их использовании для проведения механической активации, гораздо меньше.

В основу этих работ положены два основных принципа: импульсный характер процесса во времени (чередование процессов возникновения поля напряжения и его релаксации /26, 80–82/) и локальный характер механического воздействия на вещество /80–82/. При механической обработке поле напряжений возникает не во всем объеме твердой частицы, а только на ее контакте с другой частицей или рабочим телом.

Обычно основными целями этих исследований /86/ является определение размеров области, в которой возникает поле напряжений, а также интервала времени и формы, в течение которого это поле напряжения существует (например, скачка давления). Затем следует определить каналы, по которым это поле напряжений релаксирует (подъем температуры, образование различных метастабильных форм, новой поверхности и т.д.), а также

возможные физико-химические последствия, с этим связанные. Не претендуя здесь на полный обзор таких работ, укажем лишь на появившиеся в последнее время работы Куртнея /87/, Гаффе /88/, Делогу /89/ за рубежом и работы Уракаева, выполняемые в России /90–96/.

Работа эта еще далека от своего завершения и, по-видимому, должна быть усилена, в особенности в связи с перспективами технологического использования механохимических процессов. Для иллюстрации сошлемся на результаты расчетов изменения температуры на контактах, проведенных различными авторами для систем, сходных по составу и близких по характеру механического воздействия. Значения температуры, рассчитанные различными авторами, колеблются в пределах от 38°C до 600–700°C.

1.4. Механическая активация монофазных систем

Если механически обрабатываемое вещество представляет одну фазу, то релаксация поля напряжений может происходить по разным каналам: выделение тепла, образование новой поверхности, образование различного рода дефектов кристаллов, метастабильных полиморфных форм, аморфизация твердого вещества и химические превращения.

Доля каждого канала зависит от условий нагружения (подведенной энергии, скорости нагружения), физических свойств твердого вещества, температуры обработки и т.д. Иногда канал релаксации может изменяться по ходу процесса. Так, например, увеличение скорости развития магистральной трещины при разрушении кристаллов солей кислородных кислот сопровождается сменой механизма их разложения в носке трещины – термическое разложение сменяется механохимическим /96, 97/. Изменение размеров частиц, подвергаемых механической обработке, сопровождается переходом от процесса измельчения к процессу пластической деформации /98, 99/.

Факторы, оказывающие влияние на формирование поля напряжений и основные каналы, по которым происходит релаксация, показаны на схеме /100/ (рис. 1).

Левая часть схемы относится к процессам измельчения, которые достаточно хорошо освещены в специальной литературе и поэтому здесь рассматриваться не будут. Правая часть отражает процессы, которые обычно относят к механической активации.

Если главной задачей измельчения является получение максимальной поверхности порошка при минимальных затратах энергии, то задачей активации является накопление энергии в кристаллах в виде дефектов или других изменений в твердом веществе, которые позволили бы снизить энергию активации последующего химического превращения вещества или улучшили бы стерические условия для протекания процесса.



Рис. 1. Факторы, оказывающие влияние на формирование поля напряжений и основные каналы, по которым происходит релаксация

Различают два случая механической активации. Первый – когда время механического воздействия и формирования поля напряжений и его релаксации больше, нежели время химической реакции. Такие процессы обычно принято называть механохимическими. И второй – когда, наоборот, время механического воздействия, формирования поля напряжений меньше, чем скорость химической реакции, или когда эти два процесса вообще разделены во времени. В этом случае имеют дело с механической активацией.

Формы запасания энергии при механической активации могут быть разными. Обычно все они сводятся к образованию в активируемых кристаллах дефектов /100, 101/. Термодинамика запасания энергии при механическом нагружении рассмотрена в /102, 103/. Наиболее частым результатом механической обработки является пластическая деформация и

связанное с этим образование линейных дефектов – дислокаций и точечных (ионные и атомные вакансии, междоузельные ионы). Машинное моделирование таких процессов проведено в /102/. Кроме этого, может происходить изменение углов между связями и наличие оборванных связей, приводящих к образованию свободных радикалов в кристаллах с ковалентными связями, и аморфизация в случае молекулярных кристаллов. Поскольку образование этих дефектов в солях, оксидах, карбидах металлов при механическом активировании подробно изложено в обзорах и монографиях /101, 103–106/, мы остановимся только на тех случаях механической активации, которые, по нашему мнению, являются необычными и перспективными для применения в экологических целях.

К таким случаям относится, например, активация сложных оксидов типа ферритов – шпинелей. В результате механической активации плотноупакованная кислородная подрешетка шпинели сохраняется. Основные изменения происходят в катионной подрешетке и выражаются в перераспределении между окта- и тетра-пустотами двух- и трехвалентных катионов /83–85, 107–110/. Это перераспределение влечет за собой существенные изменения физических и химических свойств. Механоактивированные шпинели являются одними из самых эффективных поглотителей диоксида серы из газов.

При нагревании до температуры 500–600°C катионы шпинели переходят в свои нормальные позиции, а к шпинели возвращаются ее обычные свойства. Аналогичные результаты можно получить при активировании халькогенидов /111/. Таким образом, было показано, что с помощью механической активации можно сравнительно просто и удобно модифицировать как физические (изменение температуры Нееля), так и химические (порядок выщелачивания катионов) свойства ферритов шпинелей /112–115/.

После открытия Шехтманом /116/ в 1984 г. квазикристаллического состояния, обладающего необычными физическими и химическими свойствами, резко возрос интерес к нахождению способов получения квазикристаллов не только путем быстрого замораживания расплава, но и другими методами. Среди различных методов был опробован механохимический, и в 1989 г. Иванову, Констанчук и Бохонову удалось впервые в мире получить в ходе механохимической обработки квазикристаллические фазы составов, близких к интерметаллидам со структурой Франка-Каспера $Mg_{32}(Zn,Al)_{49}$, $Mg_{32}(Cu, Al)_{49}$ /117–119/.

Было показано, что процесс формирования икосаэдрической фазы начинается уже с самого начала механической обработки. С помощью электронной микроскопии высокого разрешения показано, что образование и рост икосаэдрической фазы происходит вследствие формирования ротационных дефектов /120/. В /121–122/ показано, что икосаэдрическая фаза $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, полученная механохимически, способна поглощать значи-

тельное количество водорода. Аналогичные исследования примерно в то же время /123/ начаты за рубежом, и число их постоянно увеличивается.

В целом следует отметить, что в механохимии и механической активации период первоначального накопления экспериментальных данных по механической активации простых металлических, оксидных и солевых систем заканчивается. Важно продолжить исследования механохимии сложных кислородсодержащих соединений (шпинелей, кремнекислородных соединений), а также комплексных соединений. Здесь, по-видимому, следует ожидать реализации не только обычных для уже изученных соединений путей накопления энергии (изменение неравновесной концентрации линейных и точечных дефектов, сдвиговые структуры), но и других, связанных, например, с процессами изомеризации, изменением углов между связями, ротационными дефектами.

Но еще важнее осмыслить накопленный материал, поскольку дежурная для таких работ трактовка полученных результатов: «в ходе проведения механической активации происходит накопление в кристаллах дефектов и, как следствие этого, реакционная способность увеличивается» лишена особого смысла и поэтому большого интереса не представляет. Просто измеряя уширение линий на дебайграммах или увеличение энтальпии, наблюдаемое калориметрически, невозможно судить о том, какие именно дефекты образовались при активации. Дефекты по-разному влияют на различающиеся по механизму химические процессы /124/, необходимы дополнительные исследования последствий активации, что в большинстве работ не сделано.

Что касается механической активации молекулярных кристаллов, то, к сожалению, наши сведения о том, что происходит при релаксации в них поля напряжений, весьма ограничены, и если механохимия полимеров изучена подробно, то сведения о том, что происходит в молекулярных кристаллах, нельзя считать достаточно полными /125–130/. Известно, что происходит разупорядочение структуры /127, 128/, которое можно наблюдать по уширению линий на рентгенограммах. В некоторых случаях происходит разрыв водородных связей, связывающих молекулы в исходном кристалле в димеры и более сложные образования. Иногда имеет место образование цвиттерийонных группировок /128/, а тогда, когда механическое воздействие приводит к разрыву прочных ковалентных связей, образуются свободные радикалы /79, 131/.

1.5. Механическая активация многокомпонентных смесей

Наряду с исследованиями влияния механической активации на системы, состоящие из одного компонента, в последнее время получили развитие исследования, в которых производится механическая активация поликом-

понентных смесей. Удобно рассматривать эти системы, разбив все известные случаи на три основных класса: твердое вещество + газ, твердое вещество + жидкость, твердое + твердое.

Механическая активация систем твердое вещество – газ

Уже в ранних работах, например /105, 133/, было установлено, что механическая обработка оказывает влияние как на процессы сорбции при взаимодействии газов с различными твердыми веществами, так и последующие химические реакции адсорбированных газов с твердым веществом. Усиление процессов адсорбции газов на поверхности твердых тел при механической обработке сопровождается в ряде случаев проникновением молекул газа внутрь механически искаженной решетки. Зависимость скорости сорбции от времени механической обработки для различных газов характеризуется наличием оптимального значения, являющегося следствием конкуренции активируемых механически процессов сорбции и десорбции по мере заполнения молекулами газа активных центров.

Сорбированный газ может вступать во взаимодействие с другими сорбированными поверхностью молекулами. Примером таких реакций могут служить реакции окисления водорода и оксида углерода на поверхности кварца, подвергаемого механической активации. Изученные в лаборатории П.Ю. Бутягина /13, 15, 16/ реакции газ-твердое, как в условиях предварительной механической активации, так и в момент активации, стали предметом самых первых исследований в области механохимии. Было показано, что как металлические, так и оксидные катализаторы повышают свою активность в результате механической обработки, и это повышение активности связывают с накоплением в катализаторе различного рода дефектов, начиная с точечных, протяженных (обычно дислокаций) и кончая изменением соотношения между площадью различных граней в кристалле (т.е. изменением габитуса) /132, 133/.

В ряде случаев происходит не только изменение скорости реакции в результате активации, но и изменение механизма каталитической реакции. Это позволяет путем механической активации повышать селективность действия катализатора. Из работ последнего времени особого внимания заслуживают развиваемые в последнее время Р.А. Буяновым /31, 32/ и его школой представления о механокатализе, когда каталитическая реакция и механическое воздействие происходят не раздельно во времени, а осуществляются одновременно. Это позволило провести ряд весьма важных каталитических превращений (пиролиз бутана на оксиде магния, гидрогенолиз бутадиена на гидридах металлов). Разработана методика, позволяющая производить механохимические реакции в условиях высоких (10 МПа) давлений водорода, кислорода и аммиака.

Адсорбированные на поверхности молекулы газа могут вступать в химическую реакцию с твердым веществом, не ограничиваясь только поверхностью, а переходя по ходу реакции в объем. Изучение влияния меха-

нической активации в системах газ-твердое тело проводилось применительно к реакциям окисления, азотирования, гидрирования и взаимодействия с диоксидом углерода металлов и различного рода оксидов. В гораздо меньшей степени изучалось взаимодействие этих же газов с полимерами, и почти не исследовано влияние механической активации на молекулярные кристаллы.

Действие механической активации на реакции газов с металлами, продукты которых летучи, детально изучено на примере образования карбонила никеля /105, 133/. Механохимическая обработка никелевой фольги позволила провести синтез карбонила при атмосферном давлении, в то время как обычно этот процесс проводят в автоклавах. Повышение активности происходит за счет образования на поверхности никеля активных центров, протекание реакции на которых слабо зависит (или вообще не зависит) от температуры. Этим объясняются аномалии в зависимости скорости реакции от температуры (отрицательный температурный коэффициент) и зависимость от давления /105/.

Другим процессом этого же типа является реакция хлорирования кремния. И предварительная механическая активация, и активация кремния в момент хлорирования приводят к существенному повышению скорости реакции и увеличению выхода продукта реакции – метилхлорсилана /132/.

Если продукт реакции механически активируемого вещества твердый, то после хемосорбции на активных центрах происходит образование и последующий рост зародышей с образованием на поверхности слоя продукта. В силу того, что активирование процесса осуществляется не термически, делаются предположения о возможности протекания в условиях механической активации таких процессов, которые запрещены термодинамически, например, окисление металлического золота диоксидом углерода /133/. После того как слой продукта образовался, в зависимости от соотношения молекулярных объемов продукта и исходного вещества, процесс будет продолжаться в кинетическом режиме или перейдет в диффузионную область.

Механохимическое гидрирование металлов является одной из самых распространенных реакций, где механическая активация была использована практически. Причиной такого повышенного интереса к гидрированию механически активных металлов была, по-видимому, перспектива их использования в технике в качестве аккумуляторов водорода. Первые исследования в этом направлении были начаты в Советском Союзе в середине восьмидесятых годов /134–137/. Было показано, что механическое активирование магния приводит к существенному повышению его реакционной способности – увеличивается скорость гидрирования. Происходит и увеличение степени превращения, особенно сильное, если к активируемому металлу добавить небольшие количества каталитических добавок метал-

лических никеля, железа, хрома /134, 135/. Позднее эти работы были продолжены за рубежом, где изучали влияние механической активации на скорость и степень превращения как уже известных поглотителей водорода (FeTi , LaNi_5 , MgYNi_4) /138–148/, так и тех, что были исследованы в /134–137/. Более подробная информация о применении механической активации при гидрировании металлов дана в обзоре /149/.

Особенность процесса окисления кислородом и галогенами под действием механической активации – постоянное обновление поверхности за счет диспергирования металла и механическое удаление продукта полностью или частично с поверхности металла. Скорость окисления при этом непрерывно возрастает до тех пор, пока не будет достигнут предел измельчения. После этого происходит снижение скорости /150/.

Реакция азотирования металлов проходит через начальное образование твердого раствора азота в металле и выделение фазы нитрида после того как твердый раствор достигает критической концентрации. Продолжение активации приводит к некоторому нестехиометрическому накоплению азота /151/. Механическое азотирование титана эффективно только тогда, когда оно происходит в момент активации. Предварительное активирование ускоряет реакцию лишь в незначительной степени /152/.

Азотирование нержавеющей стали происходит при механическом активировании в атмосфере аммиака эффективнее, нежели в азоте. Одновременно с активацией происходит превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ модификации железа.

В /153/ показано, что при механической активации диоксида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ происходит поглощение углекислого газа, который сорбируется на поверхности образца.

Механохимия реакции твердое тело – жидкость

Исследования по влиянию механической активации на реакции твердое тело – жидкость были стимулированы, в основном, двумя областями использования этих процессов в промышленности. В гидрометаллургии таким образом стремятся повысить эффективность и селективность выщелачивания ценных компонентов из руд и минералов /23, 34/. В фармацевтике метод механической активации был использован как средство солюбилизации малорастворимых лекарственных препаратов /128, 130/.

Основной результат был получен еще в ранних работах, посвященных механической активации: было установлено, что изменение реакционной способности твердых веществ при механической активации происходит не столько за счет увеличения поверхности вследствие измельчения, сколько вследствие накопления в твердом теле различного рода дефектов. Наиболее важной группой дефектов для процессов растворения являются протяженные дефекты – дислокации. Существует корреляция между изменением плотности дислокаций и скоростью растворения /154, 155/. Если растворяется не одно твердое вещество, а их смесь, и компоненты смеси образуют гальваническую пару, механическая активация компонентов,

изменяя электродные потенциалы компонентов смеси, может существенным образом влиять на скорость растворения /156–159/.

При проведении механической активации в момент растворения следует учитывать, что при определенных значениях реологии пульпы и энергии механического воздействия существует возможность возникновения в системе условий для гидротермальных процессов /26, 160/.

Растворение молекулярных кристаллов и влияние мехактивации на этот процесс характеризуется своими специфическими особенностями. Механическая активация в этих кристаллах чаще приводит к полиморфным переходам и аморфизации кристалла. Как происходят эти превращения – через промежуточные стадии накопления протяженных дефектов или через промежуточную стадию контактного плавления и последующую кристаллизацию – пока неясно.

В некоторых случаях механическая активация приводит к разрушению димеров в кристаллической решетке. Аморфизация и переход в метастабильные модификации молекулярных кристаллов приводят к повышению скорости растворения молекулярных кристаллов, а иногда, когда механизм растворения мицеллярный, приводят к повышению растворимости вообще.

Кроме влияния механической активации на процессы растворения в воде, известны исследования, в которых изучалось взаимодействие твердых веществ с другими жидкостями. Так, например, механическое активирование увеличивает скорость и степень превращения при реакции взаимодействия йодистого и бромистого пропила C_4H_9I и C_4H_9Br с металлическим алюминием /161, 162/, инициировании полимеризации стирена /163–164/ и оксоалкилировании пиперазина.

Однако о механизме активирования этих процессов мы пока знаем очень мало, несмотря на очевидное большое значение, которое могут иметь эти процессы в химии.

Механохимия реакции твердое + твердое

В последнее время твердофазные процессы, инициируемые механическим воздействием, стали предметом интенсивных исследований. Причиной этого являются, по-видимому, перспективы использования таких реакций в технике, в особенности в связи с созданием новых нетрадиционных, так называемых сухих, технологических процессов, более экологически чистых и экономически более выгодных по сравнению с существующими /165/.

Особенностью химических реакций между твердыми веществами является то, что реакция происходит не по всему объему твердых, вступающих в химическое взаимодействие между собой веществ, и даже не по всей их поверхности, а на контактах реагирующих частиц /166/. Поэтому число контактов между реагирующими веществами и их площадь имеют решающее значение для начальной стадии твердофазного химического процесса. Отсюда необходимость предварительного измельчения компо-

нентов и проведения процесса смешения таким образом, чтобы предотвратить агрегацию частиц одного и того же компонента, – процесс приводит обычно к существенному снижению скорости твердофазной реакции. К твердофазным механохимическим реакциям очень часто относят и механическое сплавление. Обычно механическое сплавление используется для получения твердых растворов и синтеза интерметаллидов как равновесных, так и метастабильных, когда традиционные способы получения либо сложны и неудобны, либо осуществить синтез с их помощью вообще невозможно /167–174/. Кроме того, при механохимическом синтезе полученный продукт представляет высокодисперсную фазу, что может быть удобным для последующих технологических операций /167/. В качестве примера можно привести Mg-Ti, Al-Nb, где температура кипения первого компонента ниже температуры плавления второго.

Механохимическое сплавление может быть использовано для получения интерметаллидов и твердых растворов в метастабильном состоянии. Механохимически можно существенно сдвинуть границы образования твердых растворов замещения значительно за пределы, устанавливаемые для равновесного состояния. Так, согласно диаграмме равновесия предельная растворимость алюминия в никеле равна 13,5 атомных процентов при 1000°C. При 500°C она уменьшается в 3,5 раза и становится равной долям процента при комнатной температуре. Механохимически удается получать твердые растворы алюминия в никеле с содержанием алюминия до 28 атомных процентов /166/.

Твердые растворы могут быть получены не только при механическом воздействии на смесь компонентов, но и в результате механической активации интерметаллидов с невысокой энтальпией образования. В /168, 169/ таким образом получены NiV, CoV растворы с аномальными магнитными свойствами. В некоторых случаях механохимически удается получить твердые растворы с положительной энтальпией смешения, например, твердые растворы меди в железе /173, 174/.

При образовании твердых растворов при механическом сплавлении главными факторами, определяющими возможность образования твердых растворов, являются близость размеров атомов компонентов и соответствие их структур /169, 175–177/.

На примере образования твердого раствора в системах никель-индий, медь-олово, медь-индий показано, что в начале, после того как в результате механической обработки произошло смешение компонентов сплава, образуются интерметаллиды $\text{Ni}_{10}\text{In}_{27}$, Ni_2In_3 , Cu_6Sn_5 , Cu_9In , затем происходит искажение структуры интерметаллидов (формирование микроискажений 2-го рода и деформационных дефектов упаковки) /176, 177/.

Примером исследований механохимических превращений, происходящих в бинарных системах Fe-M (где M – C, Si, Sn, Ge), является исследование, проведенное Е.П. Елсуковым. Согласно модели, предложенной

в /178–180/, образование бинарных соединений в системе Fe- x , где x – C, Si, Ge и Sn, происходит в несколько этапов. В результате проникновения в межблочное пространство железа образуется наноструктура с размером блоков ~ 10 нм. Затем в этом месте происходит образование интерметаллидов и аморфной фазы Fe- x . Вслед за этим за счет диффузии элементов x от границы в глубь зерна образуются твердые растворы. Последовательность превращений, происходящих при механохимическом карбидировании железа до 32°C с применением методов рентгеновской диффузии, изучена в /180/. При $x < 20\%$ продукт аморфизуется. При $x > 20\%$ выделяются карбиды Fe_3C и Fe_7C_3 .

Начальной стадией процесса является диспергирование компонентов, их перемешивание и образование нанокмполитов, состоящих из наночастиц (~ 10 нанометров) каждого из компонентов. Одновременно происходит проникновение атомов второго компонента по границам блоков в α -железо. В случае металлоидов, радиус атома которых сравним с радиусом атома железа (Si, Ge, Sn), в местах их концентрации, т.е. по границам блоков, происходит образование интерметаллидов (FeSi , FeGe_2 , FeSn_2), а затем, при дальнейшей механической обработке появляются твердые растворы.

В случае атомов металлоидов, у которых размеры гораздо меньше, образованию карбида предшествует образование аморфной фазы. Аналогичная картина наблюдается и при твердофазном синтезе интерметаллидов в системах железо-титан /182/, железо-цирконий /181/, железо-олово /183/, никель-германий /184/, никель-висмут /185/.

П.Ю. Бутягин предложил разделить все механохимические инициируемые твердофазные превращения на две группы, в зависимости от того, какая стадия лимитирует общую скорость процесса. В процессах первой группы лимитирующей является стадия установления контакта, как это имеет место, например, при синтезе ниобата свинца, когда реакция происходит в поверхностном слое. В процессах второй группы лимитирует стадия переноса в объем, как это имеет место при синтезе алюминиды никеля /186/.

Особенностью твердофазного синтеза являются необычно высокие значения коэффициента диффузии атомов или ионов компонентов в твердой фазе. В отличие от обычной диффузии, определяемой градиентом концентрации компонентов, этот вид диффузии получил даже специальное название «деформационного атомного перемешивания», или баллистической диффузии. Относительно механизма этого процесса были высказаны различные предположения. Одни авторы предполагают, что это диффузия по междоузельным позициям в решетке /101/, другие считают, что каналами диффузии служат дислокации, число которых постоянно растет /187/. Однако достоверного механизма деформационного атомного перемешивания пока не существует.

Иногда условия для возможности образования контакта оказываются более важными для протекания процесса, нежели данные, следующие из термодинамических расчетов. Так, например, в случае твердофазного взаимодействия триоксида вольфрама с карбонатами щелочноземельных металлов скорость процесса в случае карбоната бария выше, чем калиевой соли, хотя по термодинамическим расчетам, если принять, что скорость должна быть тем выше, чем больше изменение свободной энергии по ходу протекания процесса, все должно быть наоборот /188/. Аналогичная ситуация возникает и при взаимодействии персульфата калия с метил- и фенилзамещенными производными имидозола /189/. Машинное моделирование /190, 191/ и прямые эксперименты /192/ показали, что механическое активирование может существенно ускорять диффузионные процессы в твердой фазе. Так, например, при обычных условиях коэффициент диффузии хрома в железо равен 10^{-12} см²/сек, при температуре 1400–1600°K он становится равным $2 \cdot 10^{-8}$. В условиях же механической активации он достигает значения 10^{-5} – 10^{-7} см²/сек.

В /193/ показано, что значительное увеличение скорости твердофазных реакций синтеза сложных оксидов из простых в результате механической активации связано не только с образованием в них дефектов, которые могут отжигаться еще до того, как наступит реакция. Наиболее значимым результатом механической активации является подгонка распределения частиц смеси по размерам для обеспечения максимально плотной упаковки и препятствия агрегированию частиц разработанным авторами методом.

Из других работ по твердофазному неорганическому синтезу могут быть отмечены работы по механохимическому синтезу в многокомпонентных системах /171/. С.В. Павловым показано, что механохимическая активация твердофазных систем может быть использована как метод исследования низкотемпературных частей фазовых диаграмм, позволяющих проводить эту операцию более быстро и более точно по сравнению с традиционными.

Очень важным и актуальным вопросом, который в последнее время приобрел особое значение, является вопрос о возможности участия флюидной (жидкой или газовой) фазы на промежуточных стадиях процесса. Процесс, который мы считаем твердофазным, на самом деле может представлять собой некоторую комбинацию из реакции твердое тело + газ или твердое тело + жидкость и поэтому требует иного, нежели в случае истинных твердофазных реакций, подхода при поисках путей управления этими процессами /194/.

Наличие в твердофазной системе воды до или после реакции представляет особый интерес. Е.Г. Аввакумов и Н.В. Косова предложили использовать для неорганического синтеза метод, названный ими «методом мягкого механохимического синтеза». Он заключается в том, что для получения из простых оксидов сложного оксида в качестве исходных компо-

нентов берут гидроокиси, одна из которых характеризуется кислотными свойствами, а другая – основными. За счет происходящей при механической обработке реакции нейтрализации скорость процесса выше, нежели при взаимодействии негидратированных оксидов /195, 196/. Позднее исследования в этом же направлении стали проводиться М. Сенной с сотрудниками /197/. Объединение полученных результатов отражено в монографии /198/. Авторами этих работ было показано, что при механической активации происходит превращение мостиковых связей на кислотном компоненте (например, Ti-O-Ti) в мостиковую связь между основным и кислотным компонентами Ca-Ti в реакции между Ca(OH)_2 и $\text{TiO}_2 \cdot 0,82\text{H}_2\text{O}$.

Выделяющаяся при реакции нейтрализации вода может быть дополнительным источником ускорения реакции за счет возможности создания в системе условий для протекания гидротермальных процессов. Предположения о протекании гидротермальных процессов при механической активации смесей оксидов, содержащих воду, делались в ранних работах по механохимическому синтезу (см., например, /199/). Однако полное обоснование этого предположения было сделано в /26, 200, 201/, и в более поздних работах идея о возможности гидротермального синтеза в механохимических активаторах была подтверждена экспериментальными данными /202, 203/.

Выделяющееся при химической реакции тепло вместе с теплом, которое выделяется за счет релаксации поля напряжений при механической обработке, может быть причиной перехода системы из режима механохимического синтеза в режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза /204, 205/. Это явление имеет и вполне определенное практическое значение: во-первых, проводя механическое активирование, можно осуществить самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системах, где в обычных условиях адиабатическая температура недостаточна для поддержания режима горения в системе. Во-вторых, проводя мехактивирование процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, можно добиться устранения таких нежелательных последствий воздействия горения на продукт, как спекание, окисление /206, 207/.

П. МакКормик и его группа показали, что, разбавляя систему, в которой из двух исходных твердых веществ получают два твердых продукта, одним из продуктов, можно получить второй целевой продукт в виде наночастиц. Так, например, проводя реакцию между хлоридом кадмия и сернистым натрием и добавляя в систему хлорид натрия, можно получить сульфид кадмия в виде наночастиц с размером порядка нескольких нанометров /208/. Оптические свойства таких частиц – квантовых точек – существенно отличаются от свойств сульфида в виде обычных кристаллов /209/. Аналогичные синтезы проведены с целью получения наночастиц металлов /210/, простых и сложных оксидов /211–216/, нитридов /217/ и солей /218, 219/.

В /220/ описан механохимический способ получения наночастиц сульфидов кадмия свинца и цинка при взаимодействии ацетатов этих металлов с сульфидом натрия.

В /221/ было показано, что в результате механохимического синтеза силицида молибдена из элементов можно получить частицы порядка 90 нанометров, в то время как при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе вследствие спекания в волне горения образуются более крупные частицы. Проводя механохимическое взаимодействие между частицами бора и аммиаком, авторам удалось получить нитрид бора в виде нанотрубок /222/.

Механохимические твердофазные реакции молекулярных кристаллов являются одним из новых и важных направлений исследований в связи не только с такими традиционными областями применения молекулярных кристаллов, как, например, фармация и экология, но с открывшимися недавно возможностями применения этих кристаллов в молекулярной электронике, молекулярных магнетиках и других видах функциональных материалов.

Важную роль в изучении механохимии молекулярных кристаллов играет проведение реакции органического синтеза с помощью механохимических методов. Работы в этом направлении проводились еще в самом начале механохимических исследований в пятидесятые годы /223/. Позднее в работах А. Жарова /17, 78/ и Н. Ениколопова была показана возможность проведения ряда операций органического синтеза в аппаратах типа наковален Бриджмена и экструдерах /224, 225/. Эти работы продолжаются и сейчас. Использование же в качестве активаторов измельчительных аппаратов, особенно вибрационных планетарных мельниц и атриторов, произошло позднее. Используя эту технику, можно осуществить многие реакции, применяемые в органическом синтезе (галоидирование, этерификацию, ацелирование и другие) /226–229/. При этом оказалось, что механохимический способ синтеза не только проще и быстрее, но в ряде случаев оказывается и более селективным /226/.

Число работ, посвященных применению механохимического метода в различных вариантах синтеза, постоянно растет. В качестве примера можно привести твердофазный синтез трис-(4-имино)-2-пентонатохрома при механическом воздействии на смесь хлорида хрома (III) и 4-имино-2-пентоната натрия /230/, синтез оксазолидинов при небольшом механическом воздействии на смесь β -аминоспиртов и альдегидов, синтез оснований Шиффа из смеси кристаллических альдегидов и аминов /231, 232/. Обычно окисление органических соединений тетраацетатами свинца и триацетатом марганца в органическом синтезе проводят в жидкой фазе. Авторам /233/ удалось показать, что этот процесс можно осуществлять механохимически, подвергая активации смесь реагентов в вибрационной мельнице.

Иницируемое механически твердофазное взаимодействие натриевых цеолитов с фосфатом алюминия приводит к вхождению фосфора в алюмосиликатную решетку цеолита, в результате которого могут быть получены молекулярные сита с изменением параметров решетки и повышенной термической стабильностью /234, 235/. Аналогичным образом взаимодействие каолинита со щелочными галогенидами и органическими веществами приводит к интеркалированию последних в межслоевое пространство /236–238/. Механохимический метод может быть использован для проведения других реакций. В /239/ механохимический метод был использован для твердофазного синтеза комплексных соединений диметилглиоксима с никелевыми и медными солями. В /240/ приведен обзор работ авторов по применению твердофазного механохимического синтеза для получения борановых соединений: диборана, аддуктов борана с органическими азотосодержащими соединениями, борамина, тетрагидроборатов переходных металлов.

По сравнению с твердофазными реакциями ионных, металлических кристаллов механизм твердофазных реакций между молекулярными кристаллами пока еще мало изучен. В некоторых случаях вообще неизвестно, является ли реакция между молекулярными кристаллами действительно твердофазной или идет через промежуточную стадию контактного плавления или сублимацию одного из компонентов. Если в случае высокомолекулярных соединений (таких, как целлюлоза) твердофазное взаимодействие может иметь место, то в случае низкомолекулярных кристаллов участие флюидной фазы на промежуточных стадиях может быть весьма вероятным.

Подводя итог сказанному, можно отметить, что в результате большого количества исследований, проведенных как в нашей стране, так и за рубежом, в изучении механохимических реакций накоплен большой экспериментальный материал. Однако до понимания процессов, которые происходят в механохимических реакторах, пока еще далеко. Частично причиной этого являются сложности самого процесса, но главной причиной следует считать то, что изучение механизма происходящего часто и не ставится целью. Исследования ограничиваются получением материала с заданными свойствами или желаемыми характеристиками химического процесса.

1.6. Направления использования механохимии и механической активации при решении прикладных задач

В первое время областью возможного использования механохимии считались такие крупномасштабные производства, как гидрометаллургия /1, 23, 34/, строительная индустрия, производство минеральных удобрений /36,

37, 241–244/. Однако очень быстро выяснилось, что, несмотря на интересные результаты, получаемые в лаборатории, добиться использования в этих отраслях промышленности механохимии и механической активации трудно. Отсутствуют энергонапряженные аппараты той производительности, которая нужна для этих отраслей промышленности, а то оборудование, которым они располагают (чаще всего это мельницы), не обладают достаточной энергонапряженностью и не пригодны для механической активации.

Попытки организовать опытно-промышленную проверку использования механохимии в этих отраслях промышленности были сделаны. В качестве примера можно привести фабрику в Виттенберге (Германия) по гидрометаллургическому переделу халькопирита с получением меди и элементарной серы в качестве конечных продуктов, установку для бескислотного получения удобрений из природных фосфатов на Хубсугульском месторождении в Монголии, производство силикальцита в Эстонии. Однако ожидаемого масштабного внедрения механохимии в эти производства не произошло.

Более перспективными для использования механохимии оказались производства с меньшим объемом и нацеленные на получение более дорогих и дефицитных продуктов. В цветной металлургии механическое активирование было успешно использовано для вскрытия вольфрама- и золото-содержащего сырья.

Механохимический метод оказался весьма перспективным для получения катализаторов /31, 35, 39/, функциональной керамики /244, 245/, различных материалов /242–250/, в том числе для аккумуляторов водорода /149/, различного рода лигатур для металлургии. Достижения механохимии оказались полезными в фармацевтической промышленности как один из эффективных методов получения лекарственных препаратов и как средство оценки возможной потери стабильности лекарственных препаратов при операциях измельчения, смешения и таблетирования, сопровождающих получение из субстанции лекарственных форм /125–128, 251–246/.

Механическая активация была использована для получения пигментов и косметических средств. Ее применение открыло новые возможности в препаративной химии, в неорганическом и органическом синтезе /230–233/.

Механическая активация была использована как метод переработки галогенсодержащих отходов промышленности органического синтеза – поливинилхлорида и бром- и хлорароматических соединений /254–256/. В /248/ показано, что механохимическое превращение гексахлорбензола, 1,4-дихлорбензола, октахлорнафталина и ортонитрохлорбензола в присутствии щелочных агентов – оксида кальция и гидрида кальция – протекает с образованием фенолов и нафтолов, которые затем можно утилизировать. Установлено, что в зависимости от интенсивности механического воздействия продукты дехлорирования могут быть различными. Так, при дехло-

рировании ортонитрохлорбензола в мягких условиях механической обработки основным продуктом является *o*-нитрофенол, в жестких – 2-нитро 3-хлорбензол.

Механическая обработка глинистых минералов может быть использована для извлечения фенола из водных растворов /236, 237/ и для очистки воды от содержащихся в ней радионуклидов /257–258/.

Особенностью этих попыток использовать механохимию является не только то, что они направлены на интенсификацию малотоннажных и дорогих производств, но и то, что теперь стремление применить достижения механохимии в большей степени, чем раньше, базируется на результатах фундаментальных исследований /259–263/. По-видимому, именно в этих направлениях и следует ожидать внедрения механохимии в промышленное производство. Однако и здесь не следует ожидать, что этот путь будет гладким и безоблачным, и причин тому несколько.

Достоинством и в то же время недостатком метода является кажущаяся простота проведения эксперимента. В результате каждый имеющий в своем распоряжении хотя бы обычную ступку стал считать себя подготовленным к проведению механохимических исследований, а, если это была не ступка, а мельница, то это уже было признаком механохимического профиля данной группы или лаборатории. В результате, несмотря на множество работ, посвященных использованию механохимии в технике (мы уже отмечали, что в последнее десятилетие число публикаций, патентов и т.д. в этой области растет очень быстро, увеличивается почти в десять раз каждый год), число успешных попыток использования мало. Это неудивительно, если учесть, что во многих из этих работ основной идеей, заложенной в основу постановки эксперимента, был так называемый «метод тыка», или проще, метод проб и ошибок. Суть его проста: взять вещество или смесь веществ, подвергнуть эту смесь механической обработке и затем посмотреть, что произошло. Удивительно другое – то, что даже при таком стиле исследования положительные результаты все-таки удавалось получить.

До сих пор для проведения механической активации используются мельницы – аппараты, для этого, строго говоря, не предназначенные. Назначение мельницы – получить как можно большую поверхность при минимальных затратах энергии на проведение процесса измельчения. Назначение же аппарата для проведения механической активации должно быть другим – он должен обеспечивать возможность закачивать при обработке твердого тела наибольшее количество подведенной энергии в виде создания в твердом теле дефектов: к ним химические реакции, в которые это твердое тело вступает, особенно чувствительны. А для этого требуется большая энергонапряженность (т.е. большое количество энергии, передающейся рабочим телом обрабатываемому веществу по ходу механической обработки). Для достижения этого уже недостаточно простых, обычно

применяемых измельчительных аппаратов, а требуются специальные, иногда достаточно сложные изменения конструкции мельниц.

Дополнительно возникает еще одна проблема – загрязнение вещества, подвергаемого механической активации, материалом, из которого состоит рабочее тело и сам реакционный сосуд. Этот источник загрязнения тем более существенен, чем больше энергонапряженность. Предложены различные методы борьбы с этим злом: использовать твердые материалы, например, карбид вольфрама, нитрид кремния в качестве покрытия, тефлон. Наиболее эффективным пока оказывается метод самофутеровки, когда защитным покрытием рабочего тела и стенок рабочего цилиндра служит само обрабатываемое вещество.

При механической обработке смесей проблем еще больше. Для осуществления твердофазного процесса необходимо: во-первых, произвести дробление (измельчение) компонентов смеси, во-вторых, смешать их так, чтобы при прочих равных условиях получить максимум контактов частиц одного компонента с частицами другого, и в-третьих, создать условия на контакте, чтобы обеспечить взаимную диффузию атомов или ионов компонентов, образование твердого раствора и выделение конечного продукта реакции. Естественно, что пытаться провести все эти три совершенно разные по своей физической природе операции одновременно, обрабатывая смесь в активаторе, неразумно и что эти операции следует разделить. Это требует создания если не трех различных аппаратов, то, как минимум, рабочего аппарата, в котором это разделение должно быть предусмотрено.

Другой вариант решения проблемы – использовать в твердофазном синтезе наряду с механической активацией и другие методы, например, проводя смешение компонентов соосаждением, применением золь-гель метода и т.д.

Здесь названы только главные проблемы, которые мешают техническому использованию того материала, который уже накоплен в результате исследований в области механохимии. Список проблем может быть и продолжен. Пути же их решения, хотя и разные, сходятся в одном: для того чтобы обеспечить технический прогресс использованием механохимии, необходимо всячески поддерживать и развивать фундаментальные исследования в этой области. А что касается характера этих исследований, то пора переходить к обобщению материала, к построению моделей механической активации и механохимических реакций. Пока это делается только в отдельных случаях.

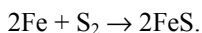
Глава 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ УГЛУБЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И УМЕНЬШЕНИЯ ОТХОДОВ

Уже с первых шагов механохимии и механической активации начались попытки использовать их достижения при переработке минерального сырья /264–274/. Большая часть этих исследований относится к стремлению повысить эффективность процессов обогащения и вскрытия минерального сырья в гидрометаллургии, уменьшить нежелательные экологические последствия горных и металлургических производств. Этому пытаются достичь как за счет увеличения скорости различных гетерогенных химических процессов, обычно сопровождающих эти технологические операции, так и за счет повышения их селективности. Известны попытки применения механохимии и на других стадиях металлургического процесса /268, 269/.

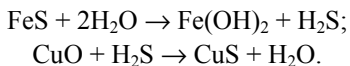
2.1. Применение механохимии при обогащении минерального сырья

Запасы богатых месторождений минерального сырья большей частью исчерпаны в результате техногенной деятельности человека, поэтому химической переработке руды обычно предшествует стадия обогащения. Конечной задачей этой стадии является повышение концентрации минерала, содержащего нужный металл в руде, и улучшение тем самым технологических и экологических показателей всего процесса. Разработаны методы обогащения сырья, основанные на различии в физических и химических свойствах образующих руду минералов /268–272/. Механическая обработка руды с целью нарушения контакта между частицами минералов и увеличения величины удельной поверхности минералов является неотъемлемой частью процесса обогащения. Если механическая обработка производится не в обычных шаровых мельницах, а в более энергонапряженных аппаратах, то наряду с измельчением руды и входящих в ее состав минералов может происходить и механическая активация. Причиной механической активации в этих случаях является накопление дефектов внутри, и особенно на поверхности кристаллов, в ходе их пластической деформации.

Известны попытки использовать процесс механической активации для повышения эффективности обогащения минерального сырья. Так, например, в работе /278/ инициируемое механически сульфидирование элементарной серой окисленных медных руд в присутствии металлического железа приводит к повышению гидрофобности частиц руды. Повысилась эффективность извлечения из руды с помощью пенной флотации таких минералов, как азурит, хризokolла, малахит, атакамит. Сульфидирование окисленных медных минералов серой в условиях механической активации имеет место только тогда, когда активация проводится в стальном барабане и в присутствии стальных шаров. В керамических барабанах и с керамическими шарами процесс сульфидирования не происходит. Участие металлического железа в процессе сульфидирования можно представить следующим образом. Вначале происходит сульфидирование железа с образованием сульфида железа:



Далее за счет реакции гидролиза сульфида выделяется сернистый водород, который и взаимодействует с поверхностью окисленного медного минерала, образуя гидрофобный сульфидный слой:



Другой возможностью сульфидирования окисленных руд является восстановление медных руд до металлической меди атомарным водородом, выделяющимся при механической обработке систем, содержащих металлическое железо и воду. Последующее взаимодействие меди с серой также приводит к образованию гидрофобной сульфидной пленки на минерале /278/.

Изменения, происходящие на поверхности сульфидов при их механической активации, были детально изучены с применением комплекса физических и физико-химических методов. Установлено, что в результате механической активации происходит усиление полос поглощения в области $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, которое характерно для сульфат-иона. Наряду с сульфатом образуется некоторое количество карбоната. Об образовании сульфатов свидетельствуют также и результаты измерений с помощью рентгеновской фотоэлектронной микроскопии, когда доля двухвалентной серы падает, а шестивалентной растет. Тенденция к окислению сульфидов до сульфатов убывает при тех же самых условиях проведения механической активации в ряду $\text{FeS}_2 > \text{PbS} > \text{CuFeS}_2 > \text{ZnS}$ /279/.

Механическая активация может существенно повысить эффективность термического обогащения сортов бокситов, для которых возможности

обычных способов обогащения с целью отделения кремнесодержащей фракции промывкой, гравитацией, магнитной сепарацией и пенной флотации существенно затруднены /280/.

Механическая активация изменяет условия сорбции флотореагента на поверхности кварца и апатита, что влияет на обогащение руд, содержащих эти минералы, методом пенной флотации /281, 282/.

Обычно применяемые при обогащении руд, содержащих кварц, флотореагенты – олеиновая кислота и олеат натрия – адсорбируются на поверхности кварца за счет физической адсорбции. Влияние механической активации кварца на форму связи олеиновой кислоты с поверхностью кварца зависит от pH среды. В нейтральной среде механическая активация приводит к интенсификации процесса физической сорбции, о чем можно судить по увеличению амплитуды полосы 1700 см^{-1} в ИК-спектре. В кислой среде появляются добавочные полосы при 1590 и 1510 см^{-1} , что свидетельствует об изменении характера взаимодействия флотореагента с поверхностью кварца. Наиболее сильные изменения спектров олеата происходят при адсорбции на поверхности активированного кварца в щелочной среде. Появляются две интенсивные полосы при 1580 см^{-1} и 1480 см^{-1} (соответствуют карбоксильной группе олеата натрия), что свидетельствует о хемосорбции олеата. Аналогичные результаты получены при адсорбции олеиновой кислоты на апатите.

Изменение свойств поверхности в результате механической активации было изучено Плаксиным И.Н. и Шафеевым Р.Ш. /282/. Оказалось, что при механической обработке природного сульфида свинца – галенита – происходит снижение адсорбции флотационного коллектора – ксантогената натрия – на поверхности галенита. Авторы объясняют наблюдаемый эффект торможения флотации изменением условий для хемосорбции флотореагента на поверхности галенита вследствие ухудшения возможности электронного перехода с аниона ксантогената на галенит. В то же время при исследовании влияния механической активации на флотируемость галенита, арсенопирита и пирита при использовании в качестве флотореагента бутил-ксантогената было показано, что механическая активация повышает флотируемость (флотационную способность) галенита и арсенопирита, но снижает ее в случае пирита.

Исследования рентгеноэлектронных спектров исходных и механически активированных сульфидных минералов показали, что сера на поверхности исходных образцов находится в сульфатной форме, а после активации переходит в сульфидную и даже, в случае арсенопирита, в полисульфидную форму. Это приводит к гидрофобизации поверхности и повышению флотационной способности /283/. Что касается понижения флотационной способности пирита в результате механической активации, то оно, по мнению авторов, связано с появлением при мехактивации оксидов и гидроксидов железа, гидрофильность которых перекрывает гидрофобность сульфидного слоя.

Дефекты распределены после мехактивации по частице касситерита неравномерно и накапливаются в поверхностном слое. Поэтому механическая активация оказывает влияние на способность флотироваться при обогащении руды пенной флотацией, модифицируя только поверхность касситерита. Тем самым создается возможность, например, отделения касситерита от сопутствующих сульфидных минералов при обогащении /284/.

Механическая активация угля, неизбежно происходящая при измельчении угля перед обогащением, приводит к снижению флотируемости, причем это снижение происходит по-разному в зависимости от генезиса угля /285/.

Приведенные выше примеры показывают, что с помощью механической активации можно изменять характер связи флотореагента с поверхностью флотируемого вещества и тем самым регулировать количество сорбированного флотореагента.

2.2. Использование механической активации для вскрытия минерального сырья

2.2.1. Применение в пирометаллургии

Обработка минералов и концентратов при повышенных температурах является одним из источников масштабного загрязнения атмосферы. Уменьшение температуры проведения операций обжига, обеспечение максимальной полноты превращения минеральных компонентов руд могли бы стать крупнейшим резервом улучшения экологии предприятий. Обычно предложения по использованию механической активации в пирометаллургии вызвали изрядную долю скепсиса, поскольку считалось, что при высоких температурах протекания пирометаллургических процессов (это интервал температур от 800 до 2300°K) неравновесные дефекты, образовавшиеся при пластической деформации, должны неизбежно отжечься, а метастабильные структуры перейти в стабильные. Однако известны экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что механическая активация может влиять и на протекание этих процессов.

Механическая активация снижает почти на 180°K начало окислительного обжига халькопирита до сульфата меди. В то же время температура распада сульфата до оксида не изменяется. Таким образом, применяя механическую активацию, удастся существенно расширить интервал температур, в котором происходит образование необходимого продукта для последующего гидрометаллургического передела – растворимого в воде сульфата меди /286, 287/.

Аналогичные результаты получены для термического разложения карбоната магния до периклаза. Известно, что в силу сильного отличия кри-

сталлических структур распад карбоната и периклаза происходит не топоксиально, а вначале продуктом разложения является сильно разупорядоченная полуаморфная структура оксида магния, которая затем кристаллизуется в периклаз. При термическом разложении неактивированного магнезита это промежуточное состояние существует в узком температурном интервале в силу того, что температура разложения магнезита и температура, при которой происходит кристаллизация оксида магния, близки. Механическая активация позволяет существенно снизить температуру разложения магнезита и тем самым существенно расширить температурный интервал его обжига, при котором может быть получен высокоактивный оксид магния /269/.

Примеры применения механической активации для интенсификации процессов, используемых при переработке минерального сырья, достаточно многочисленны. К сожалению, во многих работах не приводятся данные о значении удельной поверхности до и после механической обработки, и поэтому трудно разделить, где происходит ускорение процесса вследствие тривиального увеличения соотношения между поверхностью и объемом, а где – вследствие накопления дефектов, т.е. собственно активация.

2.2.2. Применение механической активации в гидрометаллургии

Если гидрометаллургическому переделу подвергаются бедные руды, основным требованием является селективность выделения компонентов /274/. Гидрометаллургические технологии осуществляются в водной фазе при низкой температуре – необходимо увеличивать скорость процесса. Наконец, требованием, которое относится ко всем процессам химической переработки минерального сырья, является экологическая безопасность /264/. Применение механической активации связано с удовлетворением всех этих требований.

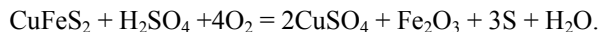
Попытка использовать механическую активацию для вскрытия сульфидных руд может быть одним из примеров. Как известно, вследствие высокого сродства к сере цветных металлов сульфидные руды весьма устойчивы химически, и для перевода их в технологически более удобные оксидные формы обычно используют окислительный обжиг. Недостатком окислительного обжига является выделение сернистого газа, и, если он не используется здесь же для получения серной кислоты, этот побочный продукт цветной металлургии представляет серьезную экологическую опасность. Считается, например, что газовые выбросы предприятий цветной металлургии являются причиной кислотных дождей в Центральной Европе.

Поэтому разработаны технологические схемы, в которых для окисления халькопирита используются водные растворы окислителей. Чаще всего используются в качестве такого окислителя серная кислота и кислород воздуха /269–272/. Используя различные окислители, варьируя их концен-

трацию, различные авторы предлагают методы селективного выщелачивания металлов из руд.

Модель безобжигового окисления сульфидных минералов на примере окисления пирита – самого распространенного в природе сульфида – изложена в /272/. В кислой среде, будучи активирован механически, FeS_2 превращается в сернистый водород и сульфат железа. В нейтральной среде пирит превращается в моносульфид. В щелочной восстановительной среде образуется магнетит Fe_3O_4 , а сера переходит в раствор в виде сульфид – или гидросульфид – ионов. В нейтральной и щелочной среде при высоком значении окислительно-восстановительного потенциала образуются оксид железа (III) и сульфат-ион. При воздействии на пирит кислот с окислительными свойствами образуются элементарная сера и соли трехвалентного железа. Пользуясь изложенными сведениями, можно наметить наиболее перспективные пути окислительной деструкции. Так, в случае пирита и халькопирита привлекательной является деструкция под действием различного рода окислителей, в ходе которой сера выделяется в виде элементарной серы.

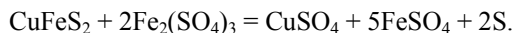
Одним из вариантов, использующих механическую активацию технологических процессов, является предложенный фирмой «Лурги» процесс окисления халькопирита по схеме:



Достоинство этого метода в том, что медь переходит сразу в растворимый в воде сульфат, а часть серы выделяется в виде элементарной серы – продукта экологически гораздо менее опасного, чем диоксид серы /288/. Установка проработала несколько лет в Миттенберге (Австрия), а затем была закрыта. Причиной закрытия ее, по одним источникам, было истощение запасов месторождения халькопирита, на котором она работала, по другим – экономические соображения.

На основе механохимических подходов можно создать технологические схемы переработки сульфидных концентратов, исключая применение автоклавов. При использовании для проведения механической активации энергонапряженных аппаратов удастся достичь положительных результатов, однако, поскольку создание промышленных аппаратов является пока еще не решенной проблемой, дело ограничилось лабораторными экспериментами /289/.

В некоторых работах вместо серной кислоты и кислорода использованы другие окислители, обычно применяемые в гидрометаллургии, например, сульфат трехвалентного железа /269, 270, 287/. Благодаря этому достигается почти полное извлечение меди.



Установлено, что при выщелачивании в соляной и серной кислотах механически обработанного халькопирита меняется порядок перехода в раствор катионов: вначале переходит медь, а затем железо, а не наоборот, как это имеет место в случае неактивированного халькопирита /290, 291/.

В /269/ предложено использовать в качестве выщелачивающего окислителя сульфидных руд перекись водорода. Применение перекиси водорода позволяет производить выщелачивание селективно, поскольку в этом случае при пятикратном увеличении скорости выщелачивания меди свинец и железо остаются в твердом остатке.

В /266, 267, 269, 287/ накопленные данные по окислительному вскрытию сульфидного сырья обобщены. Согласно им скорость окислительного выщелачивания кислородом воздуха возрастает, если pH отличается от pH = 7. Конечными продуктами окисления могут быть сульфаты, оксиды и гидроксиды металлов, элементарная сера. Замечено, что если состав руды не мономинерален, то есть в смеси присутствует не один минерал, а несколько, скорость выщелачивания может изменяться.

Как это хорошо известно /292/, во многих случаях в гидрометаллургии в системах, содержащих раствор и различные сульфидные минералы, образуются коротко замкнутые гальванические пары. Существование этих пар оказывает влияние на скорость основного процесса, степень и селективность ценного компонента и т.д. Считается, что на анодных участках таких гальванических элементов происходит окисление сульфидной серы $MeS_{ms} \rightarrow Me_s^{2+} + S_{ms}^0 + 2e$, а на катоде происходит восстановление либо иона металла $MeS_{ms} + 2e \rightarrow Me^0 + S^{2-}$, либо присутствующего в растворе деполаризатора (в качестве таковых могут быть ионы водорода, растворимый в воде кислород, примеси и т.д.). Известны различные случаи образования короткозамкнутых электронных пар: пары, образованные различными минералами, пары минерал-металл, пары дефектная область минерала – область минерала без дефектов.

Было показано, что механическое активирование оказывает сильное влияние как на коррозионный ток, так и на скорость растворения сульфида во всех трех случаях, относящихся к системам, в состав которых входят сульфидные минералы /292–298/. Механическая активация влияет как на величину электродного потенциала минерала, так и на протекание электрохимических реакций на электродах. В случае, например, системы пирит-галенит-хлорная кислота, где лимитируют процессы на катоде, механическая активация катода, каковым является пирит, приводит к увеличению коррозионного тока и скорости процесса в несколько раз. Деформация анода менее существенна.

В системе халькопирит-медь-серная кислота, в которой общую скорость также контролируют катодные процессы, более эффективна механическая активация катода – халькопирита. Изменение состава электролита

может усилить эффект механического воздействия. Добавка хлорида натрия существенно увеличивает скорость и степень превращения халькопирита в халькозин. На образцах, не подвергшихся действию механической активации, действие этой же добавки проявляется в гораздо меньшей степени.

При механическом деформировании одного и того же минерала короткозамкнутые электрохимические системы могут включать деформированную и недеформированную области кристалла, погруженного в раствор электролита. В /299/ это показано путем наблюдения за выделением металлического кадмия при деформации рубиновым ножом поверхности сульфида кадмия, помещенного в раствор сульфата.

В последнее время возрос интерес к замене сульфатного выщелачивания сульфидных руд хлоридным. Преимуществами хлоридного метода выщелачивания является то, что реакция между растворами хлоридов и сульфидами цветных металлов идет при низких температурах. Хлориды металлов более растворимы в воде по сравнению с сульфатами, пирит не взаимодействует в этих условиях с хлоридами. В качестве побочного продукта образуется элементарная сера, что делает процесс более экологически чистым и экономически выгодным по сравнению с сульфатным. Ускорение выщелачивания происходит как за счет увеличения поверхности, так и за счет нарушений кристаллической решетки, которые появляются в результате механической обработки. Механическая активация в аппаратах с высокой энергонапряженностью на ранних стадиях выщелачивания приводит к 2–3-кратному увеличению скорости выщелачивания меди и 4–7-кратному увеличению извлечения никеля из концентрата. Соответственно увеличивается степень извлечения. Однако со временем эффект ускорения становится существенно меньше, а через полчаса обработки увеличение скорости вследствие механической активации прекращается /300, 301/.

В /301/ была изучена возможность использования механической активации для выщелачивания раствором хлорида железа, цинка, меди и свинца из концентрата, содержащего смесь сульфидов этих элементов. Во всех случаях скорость выщелачивания увеличивается по мере активирования.

Одним из методов гидрометаллургического вскрытия минерального сырья является бактериальное выщелачивание. Так, бактериальное выщелачивание используют для решения одной из важных задач, стоящих при переработке руд цветных металлов – удаления из руды мышьяка перед металлургическим процессом. Исследования, результаты которых описаны в /302/, показали, что механическая активация может быть успешно использована для удаления мышьяка из сфалерита, халькозина, борнита кубанита и пентландита при их бактериальном выщелачивании.

2.2.3. Переработка трудновскрываемого сырья

Механохимическая активация была в ряде работ использована для вскрытия трудновскрываемого сырья, представляющего различные формы оксидов, силикатов, алюмосиликатов и т.д. Так, в технологии получения пигментного диоксида титана сульфатным способом одной из основных стадий является растворение в серной кислоте природных соединений титана, а также титановых шлаков. Шлаки образуются при восстановительной электроплавке титансодержащих концентратов. Поскольку большинство минералов, особенно лейкоксенового и ильменитового вида, содержащих титан, трудно растворимы в кислотах, проблема повышения их реакционной способности является весьма актуальной.

В /303/ изложены результаты исследования, целью которого было использовать механическую активацию для повышения реакционной способности природных лейкоксеновых и ильменитовых минералов, а также титансодержащих шлаков. В качестве механических активаторов авторы использовали виброистирающую машину 75БДР и планетарные мельницы. В результате обработки происходило увеличение удельной поверхности вследствие дробления частиц. Одновременно происходило разупорядочение их структуры, регистрируемое по уширению линий на дифрактограммах. Обработанные образцы подвергали затем обработке серной кислотой при различных температурах. Степень взаимодействия проб с кислотой определяли, измеряя содержание титана в фильтрате и в активированной пробе.

Механическая обработка приводит к сильному увеличению взаимодействия лейкоксенового концентрата с серной кислотой и позволяет снизить как концентрацию кислоты, так и температуру вскрытия по сравнению с температурой (250–270°C) и концентрацией серной кислоты (93–96%), которые обычно используют при вскрытии лейкоксеновых концентратов. Особенно сильным оказался эффект активации на начальной стадии реакции.

Поскольку использованный лейкоксеновый концентрат представлял собой полиминеральную псевдоморфозу, по ильмениту состоящую из рутильной и анатазовой составляющих, были проведены специальные опыты по механической активации анатаза и рутила. В результате механической обработки происходит понижение реакционной способности анатаза и повышение реакционной способности рутила, что позволило сделать вывод о том, что активирование лейкоксенового концентрата происходит за счет рутиловой составляющей.

В /304/ описано выщелачивание 10% фтористоводородной кислотой колумбита – $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ путем предварительной механической активации минерала в планетарной мельнице. Механическая обработка ускоряет процесс выщелачивания ниобия и тантала. В процессе выщелачивания могут быть выделены три стадии: быстрая, средняя и медленная.

Активация частицы происходит не равномерно по всему объему, а локализуется главным образом на поверхности. По мере увеличения времени активации растет доля, приходящаяся на период, характеризующийся высокой скоростью выщелачивания.

В работе /305/ показано, что механическое активирование может быть эффективно применено для вскрытия и дальнейшей переработки природной руды – смеси карбонатных соединений редкоземельных элементов – бастнезита. Обычно для этой цели применяется кислотное и щелочное разложение руды. Кислотная переработка заключается в растворении в концентрированной серной кислоте при 200°C непосредственно в карбонатной форме либо после предварительного термического разложения карбонатов и перевода их в оксиды при 800°C. В последнем случае окисление Ce_2O_3 до CeO_2 , который трудно растворим в серной кислоте, позволяет отделить металлы цериевой группы от остальных редкоземельных элементов.

Недостаток этого метода – выделение фтористого водорода, которое создает необходимость введения дополнительных технологических стадий, например, поглощение HF раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из газовой смеси. Другой недостаток – необходимость работы с концентрированной серной кислотой, что создает определенные трудности при проведении операции по вскрытию в промышленных масштабах.

Щелочной способ заключается в использовании в качестве вскрывающего реагента едкого натра NaOH в виде расплава либо в виде кипящего 45%-го раствора в автоклаве. При всех вариантах щелочной обработки конечным продуктом являются гидроксиды редкоземельных элементов, плохо растворимые в воде при комнатной температуре. Для того чтобы извлечь редкоземельные элементы в водный раствор, требуется проводить операцию выщелачивания в течение длительного времени при высоких температурах. Это делает щелочной метод неудобным.

Метод, основанный на сочетании щелочного вскрытия с механической активацией, позволяет вскрыть руду без использования нагревания, при комнатной температуре, предотвратить выделение фтора в атмосферу, одновременно произвести разделение церия и празеодима. Пример реализации такого процесса приведен в /306/. Образец, химический состав которого показан в табл. 2.1, измельчался до размера частиц меньше 200 микрон и смешивался с гидроксидом натрия.

Механическая обработка смеси проводилась в аппарате Fritsch Pulverisette 7 при скорости вращения 700 оборотов в минуту, в течение различных промежутков времени. В ходе обработки происходит взаимодействие между фторкарбонатом и гидроксидом натрия, в итоге образуются гидроксид редкоземельных элементов, карбонат и фторид натрия.



Т а б л и ц а 2.1

Химический состав образца бастнезита, масс. %

La	Ce	Pr	Nd	Sm	F	Потери при прокаливании
17,7	26,0	5,3	6,9	0,6	7,0	20,1

В случае гидроксидов церия и празеодима происходит их последующее окисление в труднорастворимые оксиды четырехвалентных церия и празеодима.

После механической обработки смесь отмывали от непрореагировавшего NaOH водой, а затем в течение 30 мин производили выщелачивание редких земель серной кислотой. Концентрацию кислоты варьировали от 0,05 до 20 N. Та же самая последовательность реализуется и в случае выщелачивании 0,05 N HCl.

Даже пользуясь разбавленными растворами серной кислоты, удается перевести в раствор большую часть редких земель. Кроме того, выщелачивание происходит селективно. В раствор переходят La, Nd, Sm. Церий и празеодим остаются в твердом остатке. Перевод этих элементов в раствор может быть произведен при обработке более концентрированными растворами серной кислоты.

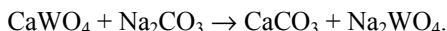
Механическая активация позволяет не только с наименьшими экологическими проблемами перевести редкие земли в раствор, но и произвести их разделение, что, как известно, является важной задачей при переработке руд редкоземельных элементов. Одновременно в раствор при промывании твердого остатка после механической обработки переходит фтор в виде фторида натрия. Снимается проблема избавления от газообразного фтористого водорода, выделяющегося при кислотной обработке фторкарбонатов редкоземельных элементов при обычной технологии.

Таким образом, исследовано большое число технологически важных химических объектов, механическая активация которых приводит к положительным результатам. Практический интерес представляют, в первую очередь, малотоннажные технологические производства, связанные с переработкой концентратов редких и благородных металлов. В себестоимости готовой продукции такого типа очень большая доля затрат на сырье, материалы и энергоносители, поэтому совершенствование технологических схем с использованием механической активации оказывается наиболее эффективным. Реализацию такого подхода рассмотрим на примере работ группы Ю.Д. Каминского на вольфрамовых рудах и золотосодержащем сырье.

Механическая активация может быть использована для извлечения вольфрама из вольфрамита (вольфрамат железа – марганца) и шеелита

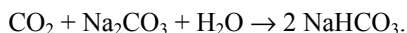
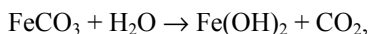
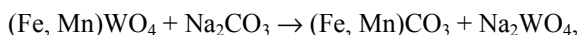
(вольфрамат кальция) как при содовом, так и при кислотном методах вскрытия /307, 308/. Механическая активация руды позволяет уменьшить количество вскрываемого реагента и число автоклавных стадий /309–311/.

Выщелачивание флотационных тонкодисперсных шеелитовых концентратов традиционным способом проходит с высокой степенью извлечения (97–99%) вольфрама в раствор:



Интенсификация процесса переработки шеелитовых продуктов путем их предварительной механической активации, наряду с улучшением экологии производства, позволяет снизить продолжительность автоклавной обработки и перейти на одностадийное выщелачивание, сократить расход реагентов – снизить содовый эквивалент при выщелачивании и снизить расход кислотных реагентов, применяемых при последующей нейтрализации вольфрамовых продуктов.

Автоклавное выщелачивание вольфрамита сопровождается образованием плотных пленок продуктов реакции, блокирующих процесс, и углекислого газа, связывающего соду в бикарбонат, что резко понижает степень извлечения вольфрама. Поэтому механическая активация вольфрамитового сырья, особенно упорного, приводит к увеличению извлечения вольфрама на стадии выщелачивания с примерно 50% до 96–98% и уменьшению содержания вольфрама в отвальных кеках ниже 2,5%.



Для переработки золотосодержащего сырья в современной металлургии наиболее распространен цианидный процесс, основанный на образовании комплексных цианидных ионов. Для достижения полноты растворения благородных металлов необходимо создать условия по доставке реагентов к поверхности частиц руды и обеспечить необходимую степень вскрытия сырья. Особенно это важно при переработке продуктов, содержащих тонкодисперсное золото, равномерно распределенное в рудных минералах.

Исследования проводились на золотосодержащих концентратах различных месторождений, отличающихся методом их получения в обогательном цикле. Концентраты имели различную исходную крупность и различный состав как ценных компонентов (золото, серебро), так и примесей, влияющих на процесс переработки (мышьяк, сера, угольные вещества). Предварительная механическая активация интенсифицирует процессы

выщелачивания золота и серебра в растворах цианистого натрия, тиомочевины и гипохлорита натрия. Для различных сортов концентрата извлечение золота повышено на 16–53%, серебра – на 13–48%. Предложены технологические схемы, в которых сквозное извлечение золота составляет 91% при расходе цианистого натрия 0,5 кг на 1 т концентрата. Производительность узла активации на базе двух планетарных мельниц МПЦ-3Б составляет 10 т в сутки /312, 313/.

Исследованию возможности применения механохимии при гидрометаллургической переработке щелочных алюмосиликатов посвящена работа /314/. В /314, 315/ показано, что механическая активация лепидолита является перспективным методом вскрытия этого литиевого минерала путем его гидрохимической обработки. Как кислотное, так и щелочное вскрытие лепидолита, подвергнутого механической активации, может быть осуществлено без каких-либо операций высокотемпературного обжига минерала и при атмосферном давлении с высоким (до 90%) процентом извлечения щелочного металла в раствор. С технологической точки зрения кислотные методы переработки лепидолита оказываются более предпочтительными, нежели щелочные, поскольку при этом удастся избежать вторичных реакций и обеспечить отделение щелочного металла от алюминия и кремния.

Механическая активация α -сподумена $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ приводит к его аморфизации. При этом не происходит ни разрыва связей Si-O в кремнекислородных тетраэдрах, ни связей Si-O-Si между соседними тетраэдрами в цепочке. Изменения происходят в основном в первой координационной сфере, создавая благоприятные условия для перехода в β -модификацию при нагревании активированного сподумена. В отличие от обычного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, используемого при вскрытии сподумена в технологии его переработки на карбонат лития, механически активированный сподумен превращается из α в β форму через промежуточное рентгеноаморфное состояние и γ -форму, что дает возможность снизить температуру обжига при получении β -формы /316, 317/.

Одним из известных способов вскрытия β -сподумена является его гидротермальная обработка в автоклавах в смеси с оксидом кальция при повышении давления до 20 ат. и температуре 190–200°C, в результате которой около 80% лития переходит в раствор. После механического активирования вскрытие сподумена суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно производить при обычном давлении и температуре 85°C. Полнота выщелачивания лития при этом достигает 90%.

При механическом активировании нефелина $\text{Na}_3\text{K}(\text{SiAlO}_4)_4$, несмотря на его переход в рентгеноаморфное состояние, главный структурный мотив трехмерного кремне-алюмокислородного каркаса сохраняется /318, 319/, но существенно изменяется связь щелочных металлов с их ближайшим окружением в решетке, и тем самым создаются благоприятные усло-

вия для различных вариантов гидрохимической переработки нефелина. При водном выщелачивании механически активированного нефелина в водный раствор переходит часть щелочных металлов. Выщелачивание раствором 4 моль/л NaOH переводит в раствор почти все ионы калия, а при кислотной обработке нефелиновой руды по технологической схеме, описанной в /320/ (0,75–3 моль/л H_2SO_4 , $T = 90^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин), в раствор переходят щелочные металлы и алюминиты с образованием золя SiO_2 (в 0,75 моль/л H_2SO_4) или гидросиликагеля (3,0 моль/л H_2SO_4).

Аналогичные результаты получены и для нефелиновых сиенитов /321/ и серпентина /322/ при их кислотном выщелачивании после механического активирования. Результатом механической активации этих минералов является аморфизация, которая в основном сводится к разупорядочению окружения щелочного или щелочноземельного металлов, тем самым создаются благоприятные условия для их последующего селективного выщелачивания.

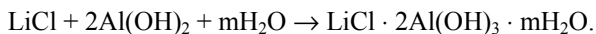
2.2.4. Переработка минерализованных попутных вод

Особый случай применения в гидрометаллургии механической активации представляет ее использование для извлечения редкометалльного сырья из высокоминерализованных природных вод.

Попутные воды нефтяных месторождений и месторождений некоторых других ценных руд содержат большое количество солей лития, являющихся кумулятивным нервно-паралитическим ядом. Применение механически активированного гидроксида алюминия позволяет наладить селективное извлечение лития из растворов естественного происхождения. Технология применяется также для обезвреживания растворов искусственного происхождения, образующихся в микробиологическом производстве и самолетостроении.

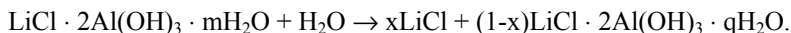
Физической основой селективного извлечения является интеркаляция ионов редких металлов в межслоевое пространство слоистых структур. Механическая активация улучшает условия для протекания этого процесса, во-первых, за счет разбивки слоев на блоки. Тем самым увеличивается число мест, с которых может начинаться интеркалирование в слой. Во-вторых, механическая обработка может приводить к сдвигу слоев и изменению межслоевого пространства, что также должно сказаться на процессе интеркалирования /323/.

В качестве примера технического использования этих эффектов можно привести создание технологического процесса по извлечению лития из подземных высокоминерализованных и попутных нефтяных вод. Основой этого метода является возможность селективной сорбции ионов лития в межслоевое пространство решетки гидроксида алюминия из растворов, содержащих кроме лития, например, кальций и магний:

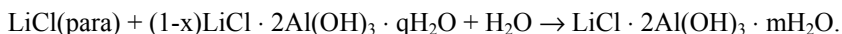


Механическая активация существенно ускоряет процесс интеркалирования и одновременно повышает концентрацию хлорида лития в интеркаляте.

Интеркалированный хлорид лития может быть дезинтеркалирован в водный раствор:



Процессы интеркалирования – дезинтеркалирования могут быть повторены многократно:



Тем самым обеспечивается селективное извлечение свыше 90% лития из раствора. Сорбент устойчиво работает при $\text{pH} > 8$ и в присутствии CO_2 , $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ превращается в гидроксидную либо в карбонатную формы, из которых товарный продукт – карбонат лития – может быть получен путем механохимической или кислотной обработки /324/.

Из смеси механохимически активированного гидраргиллита и растворимого в ацетоне тетрафторвинилиденфторида могут быть изготовлены гранулы, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к промышленным сорбентам /325/.

2.3. Применение механохимии при переработке фосфорных руд

Как известно, основным минеральным сырьем для получения фосфорных удобрений являются природные фосфаты – апатиты и фосфориты. Существуют два способа переработки фосфорных руд – кислотная переработка и механическое измельчение. Кислотная переработка используется при получении фосфорных удобрений из апатита и высокометаморфизованных фосфоритов. Обычно для этой цели используют серную или фосфорную кислоты, получая обычный или двойной суперфосфат в качестве минерального удобрения. Для образования суперфосфата требуется значительное количество кислоты (0,7–0,8 т на каждую тонну руды), и сам процесс переработки достаточно длителен по времени. В некоторых случаях стадия созревания суперфосфата может длиться две – три недели. Если сырьем является фторапатит, то результатом кислотной переработки может быть выброс в атмосферу летучих фторсодержащих соединений.

Строительство специальных стационарных установок – фабрик по производству суперфосфата – осуществляется вблизи крупных, с запасами

более 1 млн т, месторождений высококачественных, легко обогащаемых фосфатных руд, а также вблизи от сернокислотных заводов. Все это ограничивает возможности эксплуатации мелких месторождений высококачественных фосфорных руд, особенно если доставка серной кислоты к месту переработки руды связана с транспортными проблемами, как это, например, имеет место в Сибири и на Дальнем Востоке России.

Существует и бескислотный способ превращения руды в фосфорное удобрение – приготовление фосфоритной муки путем измельчения руды до частиц меньше 0,1 мм [326]. Однако фосфоритную муку удается получить не из всех руд. Высокометаморфизированные фосфориты и апатиты для этой цели не годятся. Кроме того, применение фосфоритной муки эффективно только при ее введении в кислую почву. Для нейтральных и щелочных почв фосфоритная мука при известковании мало эффективна или вообще не применима.

Необходима новая технологическая схема, которая не создает экологических проблем и позволяет получать из самых различных руд высокоэффективные фосфорные удобрения без применения кислотной обработки или, в крайнем случае, сводя количество кислоты до минимума.

Первые попытки создать такую технологию были сделаны Р. Паудертом [327–329]. Механическое активирование фосфатов в вибрационной мельнице позволило значительно снизить расход кислоты и время созревания при производстве суперфосфата из руды. В нашей лаборатории было показано, что, используя высокоэнергонапряженные аппараты типа планетарной мельницы, можно получать высокоэффективные фосфорные удобрения, вообще не производя кислотной обработки [330–334]. Изменение реакционной способности апатита в результате механической активации происходит не столько вследствие увеличения удельной поверхности, сколько симбатно уменьшению степени кристалличности, то есть накоплению в кристалле дефектов.

Детальные исследования М.В. Чайкиной с соавторами [334] показали, что дефектные области образуются при механической активации вследствие пластической деформации преимущественно на границах кристаллических блоков. Эти дефектные области представляют участки структуры апатита, полностью или частично аморфизованные. В некоторых случаях аморфизация сопровождается распадом фторапатита на трикальцийфосфат и фторид кальция. Именно эта часть кристалла обуславливает быстрое растворение минерала на начальной стадии процесса после механической активации. Выявлено также и изменение соотношения между кальцием и фосфором при их переходе в раствор по сравнению с растворением неактивированного апатита.

Благодаря тому, что при механической активации в планетарных и специально сконструированных вибрационных мельницах происходит не только измельчение фосфорита, но и его аморфизация, изменение реакци-

онной способности и удобрительной способности в результате обработки оказывается более существенным, нежели при измельчении в простых мельницах. Внесение в почву механически активированных фосфатов оказывается в 2–5 раз более эффективным по сравнению с фосфоритовой мукой в отношении повышения урожайности таких культур, как пшеница, овес, соя амурская /335/. Более того, если учесть, что удобрительный эффект сохраняется в течение 3–5 лет после внесения удобрения, прибавка оказывается такой же, как и в случае внесения в почву двойного суперфосфата, который считается наилучшим из фосфорных удобрений. На различных почвах испытывались удобрения, полученные из руд различных месторождений Сибири, переработанные обычным способом на фосфоритную муку и механически активированные. Результаты агрохимических испытаний в полевых опытах на пшенице показывают перспективность подхода.

Получение фосфорных удобрений из фосфоритов сернокислотным методом связано с большими загрязнениями окружающей среды. С другой стороны, высокая растворимость суперфосфата является причиной одного из самых интенсивных факторов загрязнения окружающей среды сельскохозяйственным производством. Хорошо растворимые фосфаты легко вымываются дождевыми водами, загрязняют дренажные и поливные воды фосфатами и нарушают биологическое равновесие в сточных водоемах. В этой связи использование в качестве фосфорного удобрения механохимически активированных фосфоритов имеет существенное преимущество перед растворимыми фосфорными удобрениями /336, 337/.

Альтернативное фосфорное удобрение – фосфоритная мука, наоборот, имеет недостаточную растворимость и эффективность. Эксперименты по растворению активированных фосфоритов в цитратных растворах, моделирующие растворение во влажных почвах, выявили существенное увеличение скорости растворения порошковых фосфоритных препаратов. Для некоторых случаев, например, в муссонном климате, механохимически обеспечиваемая скорость растворения фосфоритов оказывается оптимальной /338–340/.

Механически активированные фосфоритные руды дают хороший прирост урожая на нейтральных и щелочных почвах, где обычная фосфоритная мука без компостирования и добавок малоэффективна. Простая и экологически чистая технология переработки фосфорных руд перспективна для освоения мелких месторождений фосфоритов. В условиях так называемых забалансовых месторождений, использование которых признано экономически неэффективным с точки зрения организации химической переработки в суперфосфаты, вполне эффективна организация производств небольшой мощности, порядка 10 000 т удобрения в год /338/.

Механохимические процессы в сложных многокомпонентных системах, какими являются природные фосфоритные руды, отличаются от про-

цессов в индивидуальных веществах. В фосфоритных рудах апатиту сопутствуют кварц, кальцит, доломит, алюмосиликаты и другие минералы. Присутствие более твердых минералов при механической обработке способствует более быстрой аморфизации и разложению минералов меньшей твердости. Минералы с меньшей плотностью тормозят процесс аморфизации. Для осуществления механохимических процессов в сложных системах фосфоритов необходимым условием является использование аппаратов типа интенсивных шаровых планетарных или вибрационных мельниц, в которых обеспечиваются условия для превышения предела текучести вещества. Менее интенсивная обработка, например, в аппаратах со свободным ударом, не дает нужного эффекта /338/.

Преимущества удобрения, полученного механическим активированием, очевидны, и идея использования механического активирования нашла продолжение в работах других авторов /339, 340/. Иногда методами механической активации приходится решать обратную только что рассмотренной задачу – не повышать скорость растворимости природных и синтетических фосфатов, а наоборот, понижать ее. В некоторых случаях это требуется для того, чтобы поступление подвижного фосфора из удобрения в почву было скоррелировано с потребностью в нем растения по мере его роста.

В /341, 342/ эта задача решается путем связывания фосфата, содержащего подвижный фосфор, с клиноптилитом – одной из весьма распространенных разновидностей природных цеолитов. Связывание осуществляют, подвергая механической активации смесь фосфата с клиноптилитом. Если в качестве фосфата берется однозамещенный фосфат кальция – активная основа удобрения суперфосфата, то в результате механической активации происходит вхождение фосфата в цеолитный каркас, и часть фосфора замещает в каркасе алюминий. В результате количество фосфора, экстрагируемого в водную среду, уменьшается, в то время как извлечение кислотами остается на том же уровне, как и у неактивированной смеси.

Механическую активацию, по-видимому, можно использовать и для получения других типов минерального сырья. Например, обработка калий-содержащих минералов, в состав которых входят ортоклаз и силикат калия, позволяет получить калийное удобрение /343/.

Предварительная механохимическая обработка руды или концентрата приводит к ускорению процесса и повышению степени извлечения выщелачиваемого компонента во многих других случаях, когда для вскрытия минерального сырья используется выщелачивание. Такие эффекты наблюдались при сернокислотном выщелачивании бериллиевых руд /344/, автоклавном выщелачивании цинкового концентрата /345/, трудноосвобождаемых титансодержащих материалов /346/. Обработка цирконийсодержащих минералов эвдиалита, циркона, баделлита позволяет повысить степень извлечения до 90%. Вскрытие механически активированного каолина сер-

ной кислотой используется для получения солей алюминия – реагентов очистки воды и стоков предприятий /347/.

Измельчение традиционно используется для подготовки твердых энергоносителей к сжиганию. Механохимическая обработка суспензий систем уголь – вода /348/, мазут – каменный уголь – вода, отходы сланцевого масла /349/, мазут – вода /350/ обеспечивает более быстрое и полное сгорание и уменьшает загрязнение среды продуктами неполного сгорания. Существенный экологический эффект достигается при транспортировке получаемых механохимически топливных смесей уголь – вода /351/ вместо перевозки каменного угля.

Таким образом, в настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал, позволяющий надеяться на возможность использования механической активации в процессах переработки минерального сырья. К сожалению, реализация этих возможностей сдерживается неподготовленностью технологической базы. Пока еще нет высокоэффективных и высокоэкономичных по энергетическим затратам машин, которые могли бы быть использованы в крупнотоннажных производствах, характерных для металлургии и производства минеральных удобрений.

Глава 3. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Отходы добычи и обогащения минерального сырья, а также последующих переделов в металлургии являются одним из основных факторов крупномасштабного загрязнения окружающей среды. Вследствие несовершенства технологических процессов или экономической невыгодности глубокой переработки в твердых отходах производства оказываются десятки процентов от задействованных запасов. Складирование отходов под открытым небом приводит к эрозии и медленному, но неотвратимому загрязнению почвы, воды и атмосферы. Использование механохимии для вовлечения отходов в дальнейшее производство является перспективным направлением экологизации самых неблагоприятных отраслей хозяйства.

3.1. Утилизация отходов горнорудного производства

В местах расположения горнорудных предприятий накапливаются гигантские объемы отходов, которые занимают обширные земельные участки и являются источником загрязнения прилегающих территорий. Горные разработки наносят существенный ущерб верхней части литосферы, так как выработанное пространство нарушает гидрологический режим территории и может служить причиной катастрофических разрушений и провалов. Возвращение отходов под землю позволяет как частично решить проблему утилизации, так и уменьшить вредные экологические последствия горных работ. Заполняются подземные пустоты искусственным камнем.

Дисперсные отходы различной природы традиционно применяются в качестве нейтральных наполнителей для бетона и искусственного камня. Отходы железистых кварцитов можно вводить в состав бетона /352/. При этом достигается природоохранный эффект, возрастает качество бетона, прочность увеличивается на 15%. Для приготовления твердеющих закладок выработанных подземных пустот можно использовать не только отсевы – отходы горнорудного производства на месте их образования, но и хвосты обогащения различных руд /353/. Для придания смесям необходимой для закладки прочности 4–6 МПа расходуется большое количество

цемента высоких марок. Эффект механической активации применяется как для активации цемента, так и для активации наполнителя – отходов. Механическая обработка низкокачественного цемента повышает его марочность, активация отходов позволяет сократить расход цемента в 2–2,5 раза /354/.

Получение специальных сортов щебня для железобетонных изделий или «кубического» щебня для дорожных покрытий из гранита сопровождается образованием большого количества мелкодисперсной фракции с размерами частиц менее 50 мкм. Складирование такого отхода затруднено, приходится применять специальные меры для предотвращения запыления прилегающих территорий. Механическая активация мелкодисперсных отходов позволяет использовать их в составе бетонов, при этом существенно сокращается количество вводимого в смеси цемента. Физико-химическое исследование процесса активации показывает, что при механической активации гранита – агломерата силикатных фаз разного состава наблюдается разупорядочение структуры силикатов, наиболее быстро разрушаются гидросиликаты. При нагревании механически активированных частиц образуются клинкерные материалы, обладающие гидравлической активностью. Эффективность образования таких материалов повышается, если при механической обработке добавляется известь /355/.

3.2. Использование шлаков и зол

Практика использования дисперсных продуктов, полученных путем механического разрушения твердых веществ и агломератов, показывает, что они проявляют повышенную активность в различных последующих химических превращениях, в частности в реакциях с водой и образовании цементного камня. Наиболее эффективна активация техногенных продуктов типа шлаков и зол, которые образовались в результате процессов, связанных с тепловой обработкой. Считается, что их гидравлическая активность обусловлена повышенным запасом внутренней энергии, аккумулированной в стекловидной фазе, и наличием ряда образовавшихся при термической обработке соединений, способных взаимодействовать с водой. Механическая активация шлаков и зол может проводиться не только в твердой, но и в жидкой фазе. Активация твердых шлаков особенно эффективна в планетарных шаровых мельницах, для активации в жидкой фазе – пульпе – используются роторно-пульсационные аппараты и кавитаторы.

Экспериментальные исследования показывают, что увеличение удельной поверхности твердой фазы при механической обработке не может рассматриваться как основной фактор роста прочности получаемого из обработанных отходов камня. Например, при росте удельной поверхности шлаков металлургического производства на 27% прочность изделий из них

повышается в 2,1 раза. Основную роль в большинстве случаев играют увеличение дефектности составляющих шлак твердых веществ и их аморфизация. При механической активации шлаков в воде существенную роль приобретает разрушение агломератов частиц твердой фазы. Увеличивается число коагуляционных контактов разнородных частиц, повышается пластическая прочность твердеющего теста, ускоряется образование гидросиликатов кальция и других продуктов гидратации обработанных смесей. Прирост прочности относительно образцов аналогичного состава, не подвергнутых активации, составляет: на третьи сутки твердения – 200–230%, на 7-е сутки 170–180%, на 28-е сутки – 50–60%. Таким образом, цементный камень на основе активированных составляющих обладает более высокой прочностью, особенно на ранних стадиях твердения /356/. Повышение долговременной прочности определяется активным участием активированных наполнителей в формировании структуры искусственного камня.

Известны отдельные примеры использования механохимических методов для решения задач утилизации техногенного сырья в других отраслях промышленности. Различные шлаки могут использоваться в силикатной промышленности /357/.

Механохимический метод был успешно использован для извлечения ванадия из зол уноса. При обработке водой механически активированной в планетарной мельнице золы, состав которой показан в табл. 3.1, происходит извлечение ванадия, железа и никеля в водный раствор.

Динамика извлечения зависит в сильной степени от типа используемого аппарата, в котором проводится механическая активация. В то время как извлечение ванадия происходит наиболее эффективно при предварительной обработке золы в планетарной мельнице, обработка в обычных измельчительных аппаратах активрует процесс в малой степени /358/.

В последние десятилетия серьезным и очень опасным фактором загрязнения является накопление на предприятиях нефтяного, газового комплексов и цветной металлургии больших запасов элементарной серы. Хранение отходов серы в буртах, ветровая эрозия, опасность возгорания делают эту проблему очень актуальной.

В то же время сера обладает рядом ценных свойств – бактерицидным действием, гидрофобностью, низкой теплопроводностью. Предварительная механическая активация серы в дезинтеграторах использована для активации ее растворения в водных растворах гидроксида кальция и получения

Т а б л и ц а 3.1

Состав золы, %

SO ₄	C	N	H	V	Mg	Ni	Fe	Зола
46,4	28,4	12,4	3,82	1,49	0,58	0,57	0,2	6,50

полисульфидов кальция. На основе водных растворов получены препаративные формы для защиты растений от грибковых заболеваний. Препараты активнее традиционных на основе коллоидной серы в 4–6 раз. Однократное применение раствора препарата приводит к 80% уничтожению паутинного клеща на смородине, на цветочных культурах – к уменьшению поражений на 40–50%. Применение экологически безопасных препаратов серы позволяет полностью защитить урожай винограда от грибка /359, 360/.

Механохимическая обработка трудновскрываемых шлаков, образовавшихся при термической переработке минерального сырья и в результате металлургических переделов, часто позволяет решить задачу дополнительного извлечения тяжелых металлов и сократить степень загрязнения ими окружающей среды. В частности, после механохимической обработки возможны довыщелачивание свинцового кека /361/, извлечение вольфрама из отходов производства олова /362/, ванадия из шлака конверторного производства /363/, переработка катодных осадков из электролизеров в производстве циркония /364/. Конверторные шлаки металлургических заводов могут использоваться для получения фосфорно-кальциевых удобрений /365/.

В металлургии механохимические методы применяются также для утилизации феррохромового шлака в изготовлении формовочных материалов в литейном производстве /366/. Механоактивированные отходы периклазного производства используются при изготовлении противопригарных покрытий для металлических форм /367/. Компоненты противопригарного покрытия после механохимической обработки глубже проникают в поры формовочной смеси за счет снижения среднего размера частиц и увеличения поверхностной активности. Сцепление покрытия с литейной формой возрастает, при заливке жидким металлом покрытие не отслаивается, что обеспечивает высокое качество литых изделий.

Особое внимание уделяется возможности более полного извлечения меди из промышленных отходов. Соединения меди, известные в качестве одного из наиболее распространенных загрязняющих факторов, являются генетическим ядом. Разработаны оригинальные методы извлечения меди из рудного огарка /368/, из твердых отходов гальванических производств /369/ путем экстракции солями аммония. В присутствии влаги и аммиака до 98% меди при механической обработке смеси переходит в раствор. Механохимическое превращение меди в растворимые соединения может быть основой новых технологий переработки медных руд, характеризующихся уменьшенным потреблением воды и повышенной экологичностью /370/.

Загрязняющая сточные воды медь может быть выделена из растворов цементацией на механоактивированном феррофосфоре – отходе электротермического способа получения элементарного фосфора /371/. Методы цементации на механически активированных шлаках могут быть использованы и для извлечения других металлов /372/.

3.3. Использование отработанных функциональных материалов

Широко распространенная в современном машиностроении обработка металлов резанием приводит к образованию огромного количества отходов. Отход металлообработки – стружка – используется для получения металлических порошков, например, в порошковой металлургии /373, 374/. Высокие прочностные свойства черных металлов и упругость стальной стружки усложняют задачу превращения их в порошки, поэтому в значительных масштабах измельчение используется для переработки стружковых отходов цветных металлов и сплавов. В нейтральной атмосфере в присутствии добавок, препятствующих окислению, получают порошки активных металлов: магния /375/, сплавов алюминия /376/. Измельчением бракованных полупроводниковых пластин получают порошковые кремниевые материалы /377/.

Механохимические методы позволяют вскрыть и перевести в раствор металлы, в том числе драгоценные, из отработанных автомобильных каталитических конверторов /378/. В свою очередь, металлы платиновой группы извлекаются из раствора с помощью механически полученных сорбентов из оксида кальция /379, 380/. Вторичное использование графитового сырья может быть налажено в производстве синтетических алмазов /381/.

Сложной экономической проблемой является переработка использованных резиновых изделий, в частности автомобильных покрышек. Существует опыт селективного измельчения армированных материалов – автопокрышек с металлическим кордом, транспортных лент /382/, а также обработки вулканизированных изделий – отходов производства с целью возвращения материала в технологический процесс /383, 384/.

Полимерные материалы обычно плохо поддаются переработке в активаторах ударного действия. Однако вполне возможна переработка таких полимеров, как полиэтилен, совместно с наполнителями /385, 386/. В качестве наполнителя при получении композиционных материалов на основе вторичных полимеров могут выступать тальк, мел, а также пыль, отходы бутилкаучука /386/. Модифицирование вторичного полиэтилена может производиться олигомерами нитрильных каучуков /387/.

Опыт показывает, что труднодеструктурируемые карбоцепные каучуки лучше перерабатывать механическим методом в крошку. Продукт можно вводить в исходные смеси в качестве полуактивного органического наполнителя. Гетероцепные каучуки (уретановые, силиконовые, полисульфидные) механически перерабатываются в олигомерное сырье /388/, возвращаемое в основное производство /389/.

Механохимические методы используются в бумажной промышленности для увеличения выхода целлюлозы при переработке макулатуры и низкосортного сырья – сучковатой целлюлозы /390/. Существенный природоохранный эффект может быть достигнут при использовании механо-

химического метода отбелки целлюлозы. Такой подход позволяет не только резко интенсифицировать процесс отбелки, но и снизить расходы реагентов и их содержание в стоках на 25–35% /391/.

Особенно эффективно применение механохимических методов для утилизации дорогостоящих компонентов из отходов, образующихся в сравнительно небольшом количестве. Механическая активация способствует извлечению редкоземельных элементов /392, 393/ из порошков, используемых для изготовления светящихся покрытий (например, люминесцентных экранов, ламп и т.д.). Поскольку при изготовлении покрытий значительная часть порошка превращается в отход, извлечение редкоземельных металлов из отходов и возвращение их в производственный цикл представляет актуальную задачу.

Основными составляющими отходов являются алюминат магния, допированный европием ($\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^2$, торговое название ВАТ), фосфат лантана с добавками церия и тербия ($\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; LAP), двойной алюминат церия с магнием $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Tb}_3$. Исследования по экстракции проводились на смеси, химический состав которой приведен в табл. 3.2.

Т а б л и ц а 3.2

Y_2O_3	Eu_2O_3	La_2O_3	CeO_2	Tb_4O_7	MgO	Al_2O_3
42,58	2,72	12,20	5,36	3,14	0,63	15,70

Обработка порошка в планетарной мельнице приводит наряду с увеличением удельной поверхности к аморфизации кристаллических компонентов смеси, ясно видной по изменению формы линии на дифрактограммах. Одновременно изменяются и химические свойства: уже трехминутная механическая обработка достаточна, чтобы экстрагировать в раствор обработкой при 25°C 1N раствором соляной кислоты до 70–80% иттрия и европия.

Дальнейшая обработка порошка смеси в течение двух часов позволяет извлечь все редкоземельные элементы с помощью солянокислотной экстракции почти полностью.

3.4. Вторичное использование твердосплавных материалов

В качестве примера комплексной технологии переработки техногенного сырья рассмотрим вторичное использование карбидвольфрамовых сплавов.

Карбиды вольфрама определяют материальную базу большой отрасли – промышленности твердых сплавов. Уникальное сочетание химических и

физических свойств этого материала и возможность заменить его другими только в узких областях приложений ведут к непрерывному возрастанию объемов использования. Более половины объема мирового производства металлического вольфрама идет в твердые сплавы. С другой стороны, коэффициент полезного использования изделий из карбида вольфрама весьма низок. Даже при рациональном использовании твердосплавного инструмента и оснастки остающаяся в качестве отхода часть изделия составляет от 15% для горнобурового инструмента до 90% для многогранных режцовых пластин /394/. Технология изготовления твердосплавных изделий предусматривает механическую обработку пластифицированных, еще не обладающих высокой твердостью заготовок. На этой стадии образуется до 15–20% пылевидных отходов. Пылевидные отходы образуются также при заточке твердосплавного инструмента. По разным причинам отбраковывается до 7% готовых изделий. Таким образом, использование лома твердосплавных изделий и различных отходов их производства могло бы napоловину снизить потребности в вольфраме для инструмента. Относительная стоимость карбида вольфрама, изготовленного из первичного порошкообразного металлического вольфрама, и карбида, извлеченного из лома, составляет 4 : 1 /395/. Эффективное использование вольфрама позволило бы не только сократить загрязнение этим металлом окружающей среды, но и сократить масштабы загрязнения среды при добыче и переработке его руд.

Карбид вольфрама используется в виде металлокерамических сплавов с содержанием карбида до 92%. Металлической связкой обычно является кобальт. Его содержание в сплавах карбид вольфрама – кобальт (ВК) определяет механические свойства материала и его назначение. Эффективное использование лома карбидвольфрамовых изделий должно также предусматривать использование и этого компонента.

Переработка осуществлялась на специализированных предприятиях и проводится одинаковым образом для всей гаммы отходов – полным окислением материала и гидрохимическим разделением компонентов. В настоящее время существует настоятельная потребность в организации вторичного использования твердосплавных отходов в регионах их образования на предприятиях небольшой мощности с использованием простых и эффективных технологий. Образование в гидрохимических технологиях больших количеств жидких отходов, содержащих соли тяжелых металлов, резко удорожает весь процесс за счет необходимости проведения экологических мероприятий. Технологии переработки вторичного сырья с применением интенсивного механического воздействия во многих случаях оказались перспективными для данной цели, поскольку в них нет необходимости окислять металлокерамику, а затем проводить процесс получения металлов.

Задача достаточно просто решается в случае отходов производства карбидвольфрамовых сплавов, образующихся на стадиях изготовления до

того, как изделия приобретают высокую прочность. Такие отходы промывают сначала водой, затем спиртом, подвергают высокотемпературному обжигу, дроблению, мокрому размолу, просеву. Состав контролируется химическим анализом. Восстановленные отходы подшихтовываются первичным карбидом вольфрама и кобальтом до определенной марки твердого сплава, замешиваются на растворе синтетического каучука в бензине, прессуются и спекаются вторично.

Механическое разрушение спеченных твердосплавных изделий – весьма трудная задача, усложняемая требованиями к чистоте продукта. В частности, содержание железа в карбидвольфрамовых шихтах не должно превышать уровень 0,10%, иначе возможны проблемы при спекании изделий из вторичного сырья. Применение обычных шаровых гравитационных мельниц не позволяет решить эту задачу. Дисперсный продукт может быть получен за десятки – сотни часов обработки. Однако использование аппаратуры из стали приводит к сильному загрязнению продукта железом на уровне десятков процентов. В случае использования дорогостоящей аппаратуры из карбида вольфрама процесс оказывается экономически невыгодным вследствие интенсивного абразивного износа мелющих тел и футеровки корпуса мельницы.

Перспективным направлением в механической переработке лома карбидвольфрамовых изделий является использование высокоинтенсивных мельниц, в которых ускорение действующих шаров намного превышает гравитационное ускорение $9,8 \text{ м/с}^2$. Для работ с твердыми сплавами использовались высокоинтенсивные планетарные центробежные мельницы-активаторы дискретного действия (цикл «загрузка – выгрузка») с ускорением действующих тел до $1\,000 \text{ м/с}^2$ типа АГО-2 и АПФ-4, с объемом барабанов-реакторов 150 мл и 1 000 мл соответственно. Реальная производительность на установке АПФ-4 достигает 5 кг порошка в час. В некоторых случаях возможным оказывается применение проточной виброцентробежной мельницы-активатора ВЦМ-10 с ускорением действующих тел 180 м/с^2 и производительностью 50 кг продукта в час.

Обрабатываемая загрузка твердого сплава и измельчающие шары при планетарном вращении реактора вокруг центральной и собственной осей подвергаются воздействию центробежных сил и сил Кориолиса. Центробежные силы превышают силу тяжести в десятки и сотни раз, благодаря чему энергонапряженность таких устройств превышает энергонапряженность гравитационных шаровых мельниц на 2–3 порядка и достигает 5 кВт/дм^3 . Обычно планетарные мельницы работают в ударном режиме, когда разрушение происходит вследствие ударов шарами по обрабатываемому веществу.

Особенность указанных типов мельниц – отсутствие механической передачи вращения от центральной оси к планетарной. В других планетарных мельницах связь достигается ременной или цепной передачей. Здесь

собственное вращение реактора-барабана осуществляется за счет трения внешней поверхности цилиндра реактора, катящегося по внутренней поверхности корпуса машины. Другой особенностью этого типа мельниц-активаторов является использование воды в качестве смазывающего и охлаждающего агента. Охлаждение реактора в случае механохимической обработки твердых веществ имеет особое значение, поскольку повышение температуры ведет к нежелательным процессам релаксации дефектов и сплавлению частиц.

Применение высокоинтенсивных мельниц позволяет провести процесс разрушения за технологически приемлемое время до десятков минут и обеспечить производительность порядка килограммов – десятков килограммов в час, нужную для малых предприятий.

В результате разрушения твердосплавных изделий на дробилках и интенсивной обработки в планетарных мельницах могут быть получены порошковые сплавы ВК различного гранулометрического состава. Порошки с разным размером частиц используются в различных целях.

Грубодисперсные порошки применяются для индукционной наплавки особо твердых износостойких покрытий на поверхности изделий /396/. Основными компонентами шихты для наплавки являются порошок тугоплавкого вещества с размерами частиц 0,60–0,15 мм (карбид вольфрама, сплав ВК) и порошок металла-связки, имеющего температуру плавления на 100–150°C ниже температуры плавления упрочняемого металла. Обычно в качестве связки используется белый или легированный чугун. Соотношение компонентов 1,2 : 1,0. Сложный флюс, содержащий буру, борный ангидрид, составляет 6–8% общей массы шихты. Температура начала плавления шихты – 1 150–1 250°C.

Деталь с нанесенным на рабочую поверхность слоем шихты нагревают в индукторе в течение 15–20 с до плавления шихты и охлаждают на воздухе. Микроструктура наплавленного слоя состоит из твердых зерен, вкрапленных в массу легкоплавкой металлической основы. Изменением степени легирования чугуна порошка, размера частиц твердых включений и их количества, дополнительной обработкой наплавленного слоя можно изменить твердость и другие механические свойства покрытия /397/.

Процесс изнашивания полученных твердосплавных покрытий имеет специфику – в основном происходит выкрашивание твердых включений. Вследствие этого покрытия рекомендованы для рабочих органов механизмов, взаимодействующих с однородной податливой абразивной массой.

Возможен вариант нанесения карбида вольфрама без использования связки. Твердые частицы с размерами 0,63–0,45 мм наносятся на армируемую поверхность, и осуществляется индукционный нагрев металла до плавления поверхностного слоя. Вследствие значительной плотности зерна погружаются в расплавленную сталь. После охлаждения образуется твердый износостойкий слой /398/.

Частицы твердого сплава с размерами 0,28–0,18 мм можно использовать для введения в расплавленный металл – белый чугун или высоколегированный сормайт для формирования литых износостойких композитных материалов с металлической матрицей. Плотность карбидвольфрамовых частиц в 2,5 раза больше плотности жидкой металлической связки. Твердые зерна частично расплавляются и оседают на дно расплавленной ванны или заготовки, располагаясь у границы сплавления. Твердость вблизи основного металла оказывается более высокой. Распределение твердости по толщине слоя неравномерно. Обычно образуются упрочненные слои толщиной до 10 мм.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к металлическим композитам такого градиентного типа. В частности, есть опыт их успешного применения для изготовления рабочих органов карьерной техники – экскаваторов, бульдозеров. Их износостойкость в 1,5–2 раза выше, чем деталей, наплавленных специальными электродами /399/.

Частицы сплава ВК-8 с размерами 0,60–0,20 мм использовались для упрочнения чугуна с содержанием углерода 3,4%, кремния 2,0%, марганца 0,4%. Расплав чугуна заливали в песчаную форму для получения заготовки. Одновременно с заливкой на струю металла подавали порошок ВК. В процессе заполнения формы тугоплавкие частицы оседали на дно. Металлографический срез показал образование у поверхности слоя, включающего твердые частицы /400/.

Получение наплавочного прутка на основе вольфрамовых твердых сплавов также является эффективным направлением использования частиц средних размеров. Оптимальная износостойкость покрытия, работающего в условиях абразивного износа и небольших ударных нагрузок, достигается при содержании износостойкой фазы 30–35% /401/. При разработке прутка для газовой наплавки в качестве компонента, обеспечивающего высокую износостойкость наплавляемой поверхности, использовались порошки ВК с фракционным составом 1,50–1,00 мм и 0,60–0,20 мм, а в качестве связки – порошковый никель. Для улучшения жидкотекучести, смачиваемости, защиты сварочной среды от воздуха и облегчения растворения оксидов применялся флюс, состоящий из буры и борной кислоты в массовом соотношении 1 : 1.

Все компоненты наплавочного материала в определенном соотношении тщательно перемешивались, а затем замешивались на жидком стекле плотностью 1,36 г/см³ и прессовались в электродообмазочном прессе в прутки диаметром 6 и длиной 200 мм. Прутки сушили, а затем прокаливали при 200°C в течение 1,5 ч.

Для обеспечения высокой степени перехода частиц износостойкой фазы в наплавляемую поверхность использовали известную технику газовой наплавки /402/. Метод настолько прост, что может использоваться малоквалифицированным персоналом в полевых условиях. Повышенная

стойкость обычно нужна только для поверхностного слоя металла, подстилающий слой должен быть по возможности вязким и достаточно прочным /403/. Поэтому материалом для изготовления деталей и инструмента могут служить дешевые сорта конструкционных или инструментальных сталей, в частности сталь Ст. 3. Средняя твердость наплавленного слоя составляет 38–50 HRC /404/.

В результате механической обработки твердосплавных изделий могут быть получены порошки для вторичного использования в твердосплавных изделиях. Лом карбидвольфрамовых изделий очищается от остатков латунного припоя. После дробилки частицы с размерами менее 7 мм поступают на обработку в мельницу-активатор планетарного типа АПФ-4. Рабочий орган мельницы – барабан футерован сплавом ВК, воздействующие тела – шары диаметром 10 мм также выполнены из этого материала. Используются режимы с ускорением шаров 600 м/с^2 . Реальная производительность – до 1,5 кг в час.

Для использования в изготовлении твердосплавных изделий отбирается фракция порошка с размерами менее 60 мкм. Вторичный порошок можно вводить в стандартную шихту в количестве до 25%, при этом необходимости в изменении технологических параметров не возникает /405/.

Исследовались различные характеристики изделий, полученных с использованием восстановленного сплава. Металлографическое исследование показало отсутствие включений и содержание пор до 0,8 об. %, характерное для стандартных сплавов. Магнитная проницаемость образцов составляла 131 у.е., что лежит в характерном для сплавов ВК-8 интервале 125–145 у.е. Не изменялось также распределение зерен в металлокерамическом сплаве по классам зернистости. Испытание изделий методом продольного точения и определение износа показали результаты, аналогичные стандартным сплавам.

Пылевидный карбид вольфрама применяется в электроэрозионных материалах. Материалы для обрабатываемых эрозионных электродов должны сочетать в себе ряд свойств: высокую электропроводность и теплоемкость, большую плотность и незначительную твердость, повышенную теплопроводность и электроэрозионную стойкость. Обычно в качестве таких материалов используются спеченные псевдосплавы, например вольфрам – медные. Вольфрам и медь являются несмешивающимися элементами, псевдосплавы представляют собой гетерофазный компакт, компоненты которого химически между собой не взаимодействуют. Медь также не образует карбидов, поэтому возможно использование карбида вольфрама вместо металлического вольфрама. На поверхности электродов при электроискровой обработке возникают большие локальные температуры, поэтому малый размер зерен карбида вольфрама и равномерность их распределения по матрице имеет принципиальное значение.

Применение высокоинтенсивной механической обработки для получения материалов такого типа имеет ряд преимуществ: возможно получение более дисперсного порошка за время, составляющее десятки минут вместо часов, достигается более равномерное распределение компонентов в псевдосплаве. Механохимический подход позволит получать современные нанокompозитные материалы, содержащие не только упрочняющую фазу, но и фазы, обеспечивающие другие свойства, например антифрикционные /406/.

Высокодисперсные частицы сплавов ВК применяются для дисперсного упрочнения металлических материалов. В последние годы интенсивно развиваются методы модификации свойств отливок из металла ультрадисперсными тугоплавкими частицами /407/. Введение в расплав металла или сплава небольших количеств 0,01 мас. % частиц с размерами менее 1 мкм изменяет характер кристаллизации слитка, увеличивает степень дисперсности фазовых составляющих. Проблемой является способ введения ультрадисперсных частиц в расплав. Для придания частицам способности смачиваться расплавленным металлом их покрывают тонким металлическим слоем, например, плакируют металлом в ходе механической обработки смеси. Карбид вольфрама, получаемый путем разрушения сплавов ВК, покрывается слоем кобальта непосредственно в процессе получения и хорошо смачивается расплавленными металлами. Преимуществом карбидвольфрамовых частиц является их более высокая устойчивость в расплавах металлов по сравнению с другими используемыми ультрадисперсными соединениями: карбидом кремния, нитридом титана, оксидом магния. Повышенная устойчивость открывает перспективы использования дисперсных добавок в технологических процессах, где время пребывания частиц в расплаве велико, например в установках непрерывной разливки.

Перспективными направлениями использования ультрадисперсных частиц сплавов ВК могли бы стать получение наполненных полимеров типа фторопластов, введение в состав гальванических покрытий /408/ и в состав катализаторов /409/.

Таким образом, грубодисперсные порошки сплава ВК с размерами частиц 1500–200 мкм могут быть использованы для создания твердых покрытий с помощью индукционного наплавления, из таких порошков могут быть получены материалы для газовой наплавки твердых покрытий на рабочие органы сельскохозяйственной и горной техники. Частицы порошков, введенные в расплав металлов и сплавов, осаждаются на нижнюю поверхность отливки и образуют упрочненный слой /410/.

Порошки сплава с размерами частиц менее 60 мкм можно использовать в производстве твердосплавных изделий в количестве до 25% от общей массы изделия без ухудшения качества, а с размерами менее 20 мкм – в составе электроэрозионных материалов.

Ультрадисперсные порошки сплава ВК с размерами частиц менее 1 мкм эффективны для дисперсного упрочнения металлов и сплавов.

Применение высокоинтенсивной механической обработки порошков сплавов в мельницах-активаторах планетарного типа позволяет не только резко интенсифицировать процессы получения порошков, но и обеспечить их новое качество, в частности, получить смачиваемые металлом дисперсные частицы. В целом использование механической обработки и активации позволяет обеспечить эффективное вторичное использование твердосплавных изделий, исключить гидрохимические операции и повысить экологическую чистоту переработки /411/.

Глава 4. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОГО, РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ТОРФА

4.1. Основные компоненты растительного сырья

Россия обладает четвертью мировых запасов древесины, половина из которых находится в Сибири. Растительное сырье – возобновляемый источник органических веществ, прежде всего – углеводов, полифенолов, а также липидов, белков и многого другого. Однако эффективность его использования в промышленных условиях очень низка. В наибольших масштабах это происходит на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях: здесь используется чуть более 10% от мировых объемов заготовки древесины. Причем перерабатывается только основной углеводный целлюлозный компонент, уже вторая по объему часть – полифенолы – лигнины практически полностью выбрасывается в отвалы. В наименьшей степени используются минорные компоненты древесины – так называемые экстрактивные вещества. Этот широкий класс соединений, выделяемых из растительного сырья преимущественно в результате экстракции органическими растворителями и водой, применяется в различных областях техники, фармацевтической промышленности, используется в качестве потребительских товаров. Номенклатура продукции исчисляется десятками тысяч наименований, однако объем производства и потребления может быть увеличен многократно.

Огромные количества отходов, образующихся на всех этапах лесной индустрии – заготовки, получения деловой древесины, производства бумаги, продукции лесохимии – сжигаются или выводятся в отвалы, что является основным фактором загрязнения окружающей среды в районах интенсивного лесопользования. Решением проблемы снижения загрязнения окружающей среды и расширения сырьевой базы получения многих натуральных веществ является разработка и освоение современных технологий комплексной переработки древесных отходов. Актуальность работ в этой области значительно возросла после ратификации Россией Киотского протокола, предусматривающего плату за эмиссию в атмосферу углекислого газа и других загрязняющих веществ.

Аналогичным образом обстоит дело и с растительными отходами сельскохозяйственного производства – соломой, шелухой злаковых, отходами хлопчатника, сахарного тростника и других популярных сельскохозяйственных культур. В некоторых странах в целях сохранения качества окружающей среды уже законодательно запрещено сжигание сельскохозяйственных и лесных отходов. Расширенное использование неэксплуатированного резерва отходов растительного происхождения могло бы разрядить экологическую обстановку во многих районах России.

Растительное сырье имеет многокомпонентный химический состав и сложную морфологическую клеточную структуру. К основным факторам, определяющим кинетические параметры химической переработки древесного и растительного сырья, относится морфологическое и надмолекулярное строение его основных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина). С точки зрения механохимии важно учитывать, что межклеточное вещество состоит из жгутов целлюлозных волокон, окруженных гемицеллюлозой. Целлюлозно-гемицеллюлозная часть скрепляется в композит полифенольным лигниновым связующим. Минорные компоненты локализованы, в основном, в клетках, разделенных липидными оболочками.

При конверсии древесины химические превращения протекают на поверхности раздела фаз, и их скорость часто лимитируется диффузионными ограничениями. Доступность внутренней поверхности можно повысить применением активирующих воздействий, вызывающих разрыхление межклеточного вещества или его частичную деполимеризацию. К активирующим воздействиям относятся методы механической и механохимической обработки, взрывного автогидролиза, химической модификации, облучения. Предварительная механическая активация твердого сырья, например, снимает диффузионные затруднения и делает внутреннюю структуру природных полимеров доступной для последующей химической модификации. Разрушение липидных клеточных оболочек необходимо для доступа к большинству минорных компонентов растительного сырья. Другие методы интенсификации процессов переработки растительной биомассы предназначены для ускорения массопереноса в реакционной среде «твердое-жидкое» за счет использования эффектов турбулентности, кавитации, СВЧ, акустических и прочих воздействий.

Большинство технологий переработки растительного сырья включают начальное выделение определенных химических веществ или групп веществ. Выделенные химические вещества идут в последующие химические переделы или в потребление. Именно на стадию выделения приходятся наибольшие затраты и проблемы с отходами. Однако в некоторых случаях предварительное выделение чистых соединений или групп соединений оказывается ненужным. С точки зрения экологической эффективности наиболее привлекательными являются безотходные технологии прямой механохимической модификации компонентов растительного сырья в

твёрдой фазе без их выделения. Процессы механохимической твердофазной переработки целлюлозы и древесины развиваются, по-видимому, в течение последних 30 лет. Разрабатываются процессы алкилирования и этерификации высокомолекулярных целлюлозных компонентов непосредственно в составе растительного сырья. С их помощью можно комплексно перерабатывать древесину в растворимые в воде или органических растворителях продукты, в термопластичные материалы, в биологически активные препараты.

Твердофазный синтез производных древесины карбоксиметилированием с образованием продуктов, растворимых в воде, можно осуществлять с помощью механохимической обработки смесей порошков древесины и карбоксиметилирующего химического реагента в аппаратах различного типа. Экономически оправданное применение достигается в случае организации технологического процесса в проточном режиме. В таком варианте можно сократить расходы основных реагентов карбоксиметилирования вплоть до теоретических, исключить из процесса растворители. Как известно, в автоклавных процессах получения карбоксиметилцеллюлозы на 1 т продукта приходится затрачивать до 10 т воды, а стоки процессов переработки древесины являются основным фактором загрязнения вод северных рек. Применение механохимии позволяет более рационально подойти к технологии получения и использования продуктов лесохимии. Не обязательно делать чистую карбоксиметил- или метилцеллюлозу, для того чтобы закачать ее под землю в составе буровых растворов, можно обойтись соответствующими растворимыми продуктами, полученными из растительного сырья.

Степень превращения основных компонентов древесины зависит от ряда факторов. Механическая активация на стадии щелочной обработки перед бензилированием, обработка перед этерификацией, длительность и температура обработок влияют на выход продукта. В процессах алкилирования и этерификации смесью уксусного ангидрида и карбоновой кислоты в присутствии перхлората магния этерифицирующими агентами являются уксусный и смешанный ангидриды. Частично алкилируются и этерифицируются все высокомолекулярные компоненты древесины, реакционная способность убывает в ряду: лигнин > гемицеллюлозы > целлюлоза [412].

Механохимическая переработка растительного сырья в высокопроизводительных аппаратах проточного типа имеет особенности. В частности, необходимо обеспечить не только протекание химической реакции, но и непрерывный поток обрабатываемой порошковой смеси через реактор. Получаемый в результате механохимической реакции растительного сырья, щелочи и хлорацетата натрия продукт, содержащий карбоксиметилцеллюлозу, является пластичным, в проточных механохимических реакторах образует компакты и забивает реакционные зоны. Решение этой технологической проблемы требует пересмотра классической стадийности

получения карбоксиметилцеллюлозы: мерсеризация – получение щелочной формы целлюлозы – и этерификация при взаимодействии целлюлозы с хлорацетатом натрия. Для успешного осуществления механохимического процесса в проточных реакторах ударного действия вначале необходимо изготовить композит «растительное сырье – хлорацетат натрия», а реакцию этерификации обеспечить при взаимодействии композита с концентрированным раствором щелочи /413/. Именно преодоление специфических сложностей организации твердофазных механохимических процессов в проточном варианте определяет реальную ценность разрабатываемых технологий. Попытки применить в качестве реакторов существующее оборудование, например помольное, оказываются неудачными, и поэтому подавляющая часть предлагаемых технических решений остается без реального воплощения. Разработка специальных технологических приемов и механохимических реакторов, обеспечивающих учет специфики строения и состава растительного сырья, должна стать условием прогресса в рассматриваемой области.

Технические свойства и экологические преимущества механохимически полученных материалов демонстрировались в разных областях применения. Карбоксиметилцеллюлозный продукт, например, из соломы пшеницы, может быть использован вместо многотоннажного реагента – карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), получаемой жидкофазным синтезом. Содержание целлюлозы в отходах обычно не превышает 30%, примерно такое же количество КМЦ содержится в препаратах, полученных из растительного сырья. Для целлюлозосодержащего продукта с такой концентрацией основного вещества определяются специальные области применения – приготовление буровых растворов и гелевых систем в нефтегазовой отрасли, изготовление порошковых строительных смесей, плит и картона /414/. Карбоксиметилированные материалы из растительного сырья улучшают свойства водно-глинистых суспензий: показатель фильтрации снижают в 2–3 раза, статистическое и гидродинамическое напряжение сдвига в 2–10 раз, понижают вязкость /415/. Показана высокая эффективность продуктов бензилирования и этерификации древесины при использовании в качестве вяжущих вместо фенолформальдегидных смол в изготовлении прочных, водостойких и экологически чистых плит, в том числе для мелбейной промышленности /416/.

Проведение твердофазной модификации полисахаридов возможно в аппаратах различного типа, в том числе в тех, где происходит совместное воздействие высокого давления и сдвиговых деформаций. Реализовать технологию в проточном варианте позволяет также применение в качестве механохимических реакторов экструдеров, обеспечивающих обработку реакционной массы сдвиговым воздействием при повышенном давлении /417, 418/. В экструзионных аппаратах обеспечивается техническая возможность введения дополнительных реагентов на разных стадиях про-

цесса. Изучено влияние условий экструзионной обработки на различные механохимические превращения: образование щелочной целлюлозы, ацелирование целлюлозы, образование карбоксиметилцеллюлозы из смеси твердых компонентов /419, 420/.

Окислительное нитрование сырья с высоким содержанием лигнина и гемицеллюлозы позволяет получать азотные органоминеральные удобрения. Усовершенствован метод окислительного нитрования сырья, характеризующегося высоким содержанием лигнина. Механическая обработка лузги подсолнечника существенно повышает эффективность последующего окислительного нитрования и позволяет получать продукт, содержащий до 10% связанного азота. С использованием традиционной техники достигаются значения порядка 2% /421, 422/.

Продукты оксиаммонолиза лигнинуглеводных материалов (опилки березы, лузга подсолнечника) могут быть использованы в качестве азотсодержащих органических удобрений. Новые удобрения улучшают условия азотного питания растений, что приводит к росту урожайности посевов на 10–19%. Эффект аналогичен действию минерального азота, внесенного в эквивалентных дозах. Однако данные удобрения обладают пролонгированным на 3 года действием. Применение таких удобрений может резко сократить смывание растворимых форм азота в водоемы, предотвратить цветение и улучшить качество потребляемой из водоемов воды /423–427/.

Механическая активация древесины в смеси с катализатором ацилирования (перхлоратом магния) приводит к разрушению структуры межклеточного вещества, состоящего главным образом из лигнина, в результате этого освобождается доступ к целлюлозным фибриллам. Образуется химически активный механокомпозит, в котором частицы катализатора и сырья находятся в тесном контакте. На стадии ацилирования в зоне контакта частиц механокомпозита и жидкой смеси реагентов достигаются высокие концентрации катализатора. Благодаря этому ацилирование протекает быстрее и с большими выходами /428/.

Совмещение механической обработки биополимеров с их химической модификацией позволяет варьировать физико-химические свойства основных компонентов препаратов (растворимость, реологические характеристики и др.). В ряде случаев механохимическая обработка используется для изменения растворимости или для получения водорастворимых продуктов механохимической деполимеризации, например для получения олигосахаридов. Механохимическая модификация физико-химических свойств макроструктурных элементов играет существенную роль в интенсификации процессов экстракции низкомолекулярных веществ из растительного и природного сырья.

4.2. Минорные компоненты растительного сырья

В основе большинства технологий переработки природного органического сырья с целью получения так называемых минорных компонентов, содержащихся в растениях на уровне единиц процентов и менее, лежит разделение полезных и балластных веществ путем экстракции водно-органическими или органическими растворителями. Для достижения полноты выделения применяют многократную обработку сырья растворителями различной полярности. Получаемые на стадии экстракции полупродукты в случае необходимости подвергают очистке и химической модификации. Недостатками традиционной экстракционной технологии являются: использование токсичных и пожароопасных органических растворителей, низкая степень извлечения, многократное повторение экстрагирования и, как следствие, повышение производственных затрат и загрязнение окружающей среды.

Необходимость использования органических растворителей, даже таких доступных, как этиловый спирт или бензин, усложняет технологический процесс и повышает себестоимость продукции. Как показывает практика, эта проблема может быть в значительной мере решена путем применения подходов, основанных на интенсификации химической переработки и процессов экстракции.

Скорость экстракции, как и выход целевых продуктов, определяется диффузией растворителя /429, 430/. Предварительная механическая активация позволяет достигать максимальной эффективности на стадии последующего экстрагирования. Ударно-сдвиговое воздействие сопровождается измельчением и разупорядочением структуры обрабатываемого материала /431/. Последнее обстоятельство значительно облегчает выделение компонентов, поскольку при размере частиц растительного сырья на уровне 10 мкм большая часть клеточных перегородок оказывается разрушенной. Например, механическая активация использована для повышения выхода водорастворимых веществ коры лиственницы. Кριοизмельчение пряных трав увеличивает выход эфирных масел на стадии сверхкритической экстракции. Липополисахариды могут быть экстрагированы с предельным выходом после механической активации порошков сухих бактериальных культур /432–434/.

При механически активированном экстрагировании увеличивается выход многих низкомолекулярных веществ, как тех, что находятся внутри клеточных структур, так и тех, что связаны с макроструктурными элементами посредством донорно-акцепторных взаимодействий. Проблема изменения химического состояния выделяемых веществ может решаться путем совмещения процесса диспергирования с модификацией целевых или балластных веществ, содержащихся в растительном сырье. Такой подход на-

зван «твердофазной механохимической экстракцией» и заключается в реакционном измельчении сырья /435/. Технология включает стадию механохимической обработки порошковых смесей, состоящих из растительного сырья, и специально подобранной твердой фазы. В качестве последней используют «коллекторы» (адсорбенты различной химической природы) или «реагенты» (соединения, способные вступать в реакции с целевыми или балластными веществами). Поскольку измельчение сопровождается увеличением общей поверхности контакта, содержащиеся в сырье вещества могут связываться «коллектором» или вступать в химические реакции с «реагентом» быстрее и в большей степени, чем в случае использования реакций в растворах. Механохимическая обработка с анионообменными смолами предложена для удаления из растительных экстрактов полифенольных соединений /436/. Механическая активация смеси порошков коры и твердой щелочи позволяет получать композит с развитой поверхностью раздела фаз. Микрочастицы твердой щелочи распределяются по объему растительного материала, имеющего нарушенную клеточную структуру. Добавление воды к такому композиту позволяет в одностадийном процессе выделить водорастворимые вещества в предельных количествах, не проводя предварительного обезжиривания /437/, в то время как прямая водно-щелочная экстракция коры, содержащей нерастворимые липиды и смолистые компоненты, неэффективна.

Таким образом, роль механохимической обработки заключается не только в увеличении эффективной поверхности контакта компонентов смеси, уменьшении диффузионных затруднений за счет нарушения макроструктуры сырья, но и в химическом превращении целевых веществ в формы, наиболее растворимые в воде или другом используемом растворителе. Как правило, из полученного в результате обработки смеси растительного сырья и реагентов механокомпозита целевые соединения удастся извлекать селективно и с предельным выходом, который обычно достигается путем длительной, непрерывной экстракции.

Очень часто биологическая активность целевых соединений настолько выражена, что применение препаратов, изготовленных на их основе, требует разбавления. В этом случае проводить выделение индивидуальных компонентов из растительного сырья становится необязательным – наиболее эффективным с экономической точки зрения представляется непосредственное использование продуктов механохимической обработки в качестве готовой формы биологически активного препарата. Присутствие в продукте биологически доступных (водорастворимых) форм целевых веществ является необходимым условием успешной реализации такого подхода, а остальные компоненты выступают в роли нейтрального наполнителя. В тех случаях, когда среди этих компонентов оказываются нежелательные, одновременно с основной реакцией проводится их нейтрализация.

Существенными преимуществами механохимического подхода являются: осязаемое сокращение количества используемых органических растворителей или их полное исключение, снижение материальных и трудовых затрат на производство, высокая степень экологичности технологии. Дополнительно появляется возможность использовать в качестве источника биологически активных веществ невостребованные ресурсы – отходы сельскохозяйственного производства и лесной промышленности, сырье с низким содержанием целевых веществ. Получаемые биологически активные вещества по сравнению с выделением путем растворения в органических растворителях подвержены меньшей химической трансформации, сохраняют нативную структуру и представляются более приемлемыми для живых организмов. Применение твердофазной механохимической переработки растительного сырья повышает экологическую культуру производства и может сделать биологически активные препараты более качественными и доступными для массового потребителя.

Таким образом, механическая активация растительного сырья сопровождается разрушением клеточных оболочек и стенок, что позволяет существенно повысить выход экстрагируемых веществ. Образование механоконструктов с равномерно распределенными частицами растительного сырья и реагента и увеличенной границей раздела фаз повышает скорость химических процессов, протекающих как во время механической активации, так и при растворении конструктора. Развитая граница раздела, на которой осуществляется тесный контакт содержимого растительной клетки и компонентов конструктора, обеспечивает полноту химических превращений, протекающих с участием добавок и содержащихся в клетке веществ.

4.3. Получение биологически активных препаратов тритерпеновых кислот

Тритерпеновые соединения – один из важнейших классов органических веществ растительного происхождения. В жизнедеятельности растений они играют роль гормонов и потому активно используются в контроле роста и развития сельскохозяйственных культур.

Почти все тритерпеновые соединения имеют неправильный пентациклический углеродный скелет, но некоторые из них обладают характерным для стероидов ядром, состоящим из четырех колец. Наиболее популярные тритерпеновые кислоты из хвои представлены терпеноидами ланостанового типа, например 3-гидрокси-23-оксоланостановой кислотой, 3,23-диоксокислотой и другими родственными соединениями. Препараты, содержащие такие кислоты в растворимой биодоступной форме, могут получаться механохимической обработкой твердой щелочи и хвои – отхода лесного хозяйства.

Установлено /438/, что параметры механохимической обработки, соотношение компонентов, время пребывания в зоне воздействия мелющих тел и др. необходимо выбирать в зависимости от характеристик сырья, главным образом, его влажности и содержания в нем тритерпеновых кислот. Содержание щелочи в обрабатываемой смеси должно составлять не менее 3%, поскольку в противном случае время механохимической обработки, необходимое для эффективной солюбилизации кислот, увеличивается до технологически неприемлемых величин. Эффективность нейтрализации кислотной части резко снижается, если содержание воды в растительном сырье составляет менее 1%.

Механизм обеспечения подвижности твердых реагентов при обработке их смесей с порошками растительного сырья остается спорным. Специфика растительного сырья заключается в присутствии в нем воды. Обычно используется воздушно-сухое сырье с содержанием влаги до 10%. В соответствии с одной из возможных моделей при интенсивной механической обработке могут возникать зоны высокого давления и локального повышения температуры. Вода, содержащаяся в порах, может переходить в состояние, близкое к сверхкритическому, приобретать повышенную растворяющую способность и обеспечивать транспорт растворенных веществ /439/.

Присутствие в обрабатываемых смесях абразивного материала способствует разрушению клеточных стенок и обеспечивает тонкое измельчение сырья. Доля основной фракции 5–25 мкм увеличивается с 20 до 80%. На стадии механической активации происходит также включение мелких частиц абразива в частицы растительного сырья, в результате насыпная плотность продукта увеличивается, что облегчает отстаивание и центрифугирование водных экстрактов.

Таким образом, путем механохимической обработки хвои пихты с твердыми щелочами и вспомогательными абразивными веществами можно получать механокомпозитные порошки, содержащие тритерпеновые кислоты в водорастворимой форме. Механохимический продукт характеризуется тем, что при настаивании в воде в течение 20 мин более 75% содержащихся в сырье тритерпеновых кислот образуют солевые формы и переходят в раствор. Изготовление препарата может быть организовано на компактном участке с использованием в качестве реакторов проточных центробежных или вибрационно-центробежных мельниц производительностью не менее 10 т в месяц /440, 441/.

По отношению к известным методам получения биологически активных препаратов на основе тритерпеновых кислот механохимический подход обладает следующими преимуществами:

- можно получать готовый к использованию продукт по проточной безотходной технологии;
- процесс исключает использование органических растворителей;

- технология проста в организации и позволяет решать вопросы комплексной переработки отходов лесопромышленного производства и экологической чистоты.

Механокомпози́ты, содержащие тритерпеновые кислоты, могут быть использованы для повышения продуктивности ценных сельскохозяйственных культур, например пшеницы, рапса и нута /442/.

В сравнительных вегетационных экспериментах установлено, что смесь тритерпеновых кислот, полученная экстракционным методом, оказывает значительное влияние на прорастание семян пшеницы. Водный экстракт механокомпозита (растительное сырье + карбонат натрия) также эффективно стимулирует рост корней и побегов пшеницы (табл. 4.1).

Биологическая активность препаратов, полученных механохимическим методом, может проявляться различным образом и зависит от сорта пшеницы, на котором проводятся испытания. В обычных условиях (20–22°C) механохимические препараты не оказывают заметного влияния на прорастание семян сорта «Новосибирская 15». В условиях теплового стресса они проявляют себя как ретарданты – предотвращают образование чрезмерно вытянувшихся побегов. Различия в массе побегов контрольной и опытных групп не выявляются. Механохимические препараты, содержащие тритерпеновые кислоты, могут использоваться для предотвращения полегания пшеницы в условиях теплового стресса.

Наиболее эффективным способом применения механохимических препаратов является инкрустация семян сельскохозяйственных культур. Предварительная обработка семян рапса способствует формированию крепкой

Т а б л и ц а 4.1

Влияние препаратов, содержащих тритерпеновые кислоты,
на прорастание семян пшеницы сорта «Новосибирская 89»,
в % от контроля

Препарат; концентрация тритерпено- вых кислот, мг/л	Высота побега	Длина корней	Масса побега	Всхожесть
Контроль; 0,0	100	100	100	90
Сумма тритерпеновых кислот; 1,0	123±5	119±5	110±3	93±3
Водный экстракт ме- ханокомпозита; 1,0	130±6	126±6	111±3	99±4
Тритерпеновые кисло- ты, выделенные из водного экстракта механокомпозита; 1,0	127±5	119±4	113±3	–

корневой системы. Механохимические препараты оказывают заметное положительное влияние на прорастание семян пшеницы «Новосибирская 89» и «Новосибирская 29». Результаты представлены в табл. 4.2.

В опытах по инкрустации семян ячменя установлено, что механохимический препарат стимулирует рост побегов и корней при относительно небольшом увеличении потерь массы зерен по отношению к контролю. Вместе с тем, ферментация эндосперма шестидневных проростков достигает высокой степени, что особенно важно в процессе образования солода. Сравнительные результаты по отношению к контролю и известному регулятору процесса солодования (гиббереллину) представлены в табл. 4.3.

Смесь тритерпеновых кислот, выделенная из пихтовой хвои, влияет на морфогенез листовых тканей рапса *in vitro* – стимулирует рост каллусной

Т а б л и ц а 4.2

Влияние инкрустации механохимическим препаратом, содержащим тритерпеновые кислоты, на прорастание семян пшеницы и рапса, в % от контроля

Тест-система; масса препарата, нанесенного на 1 г семян, мг	Высота побега	Длина корней	Масса побега
Рапс «СибНИИК 198»; 1,0	102±4	113±4	107±6
Пшеница «Новосибирская 89»; 1,0	145±5	137±6	117±4
Пшеница «Новосибирская 29»; 2,0	131±6	116±6	114±4

Т а б л и ц а 4.3

Влияние инкрустации семян механохимическим препаратом, содержащим тритерпеновые кислоты, на процесс образования солода

Тест-система	Доля зерен, %			Качество солода, баллов
	Полная ферментация	Частичная ферментация	Ферментация отсутствует	
Контроль	29	65	6	3
Инкрустация гиббереллином	47	48	5	3
Инкрустация механохимическим препаратом	71	26	3	4

ткани, ризогенез (образование корней) и процесс регенерации (возникновение почек и побегов) на каллусе. Водные экстракты механохимических препаратов в культуре *in vitro* рапса также увеличивают пролиферацию каллусной ткани (18–26%), активно стимулируют процессы регенерации и ризогенеза.

При экстракции механокомпозитов в водный раствор вместе с тритерпеновыми кислотами переходят большинство водорастворимых веществ, содержащихся в исходном растительном сырье. Поэтому были проведены дополнительные испытания, цель которых заключалась в поиске подтверждения того, что биологическая активность механокомпозитов связана с наличием в них водорастворимых форм тритерпеновых кислот. Из водного экстракта механохимического препарата выделили сумму тритерпеновых кислот и изучили ее влияние на прорастание семян пшеницы и морфогенез культуры рапса *in vitro*. Сумма тритерпеновых кислот, полученная из водного экстракта, как и сам водный экстракт, стимулировали образование корней и побегов пшеницы. Образование каллуса, процессы ризогенеза и регенерации на эксплантах рапса в одинаковой мере стимулировались как водным экстрактом препарата, так и кислотами, выделенными из этого экстракта /443, 444/.

Регуляторная активность механохимического препарата, содержащего тритерпеновые кислоты, также протестирована в полевых опытах. В качестве тест-объекта использовали ценную зернобобовую культуру нут (*Cicer arietinum L.*). В дозе 1 кг/га препарат стимулировал увеличение массы растений на 16%, количества и массы семян на 16 и 22% соответственно, при этом семена были крупнее, чем в контроле, на 14%. Увеличение дозы до 10 кг/га снизило стимулирующий эффект, повысив кормовые качества и крупность семян (136% от уровня контроля). В этом варианте опыта зафиксирована наименьшая плотность популяции и высота растений в фазе цветения при полном отсутствии поражения болезнями.

Одним из наиболее распространенных тритерпеноидов является бетулин, который в большом количестве содержится в березовой коре. В настоящее время бетулин не находит практического применения и в количествах, измеряемых тысячами тонн, пропадает как отход лесной промышленности. Из бетулина получается урсоловая кислота, обладающая широким спектром биологической активности. Высокую активность проявляют синтетические производные урсоловой кислоты. Бетулин и урсоловую кислоту трудно перерабатывать, поскольку они плохо растворимы. Традиционный способ каталитического окисления урсоловой кислоты осуществляется в присутствии катализатора – триоксида молибдена – при повышенном давлении кислорода. При новом механохимическом каталитическом способе получается один продукт окисления, тогда как при окислении урсоловой кислоты традиционными методами получают многокомпонентную смесь продуктов. В реакции окисления, изомеризации и

аминирования нерастворимых веществ растительного происхождения удастся вовлечь сырье растительного происхождения, в настоящее время рассматривающееся в качестве отходов. Продуктами таких реакций могут быть новые активные биологические системы /445, 446/.

4.4. Препараты фитостерина

Проблема безопасности продовольствия в настоящее время приобрела глобальное значение. В странах Европейского союза существуют программы обязательного контроля содержания в кормах и животноводческой продукции остаточных количеств анаболических гормонов – стимуляторов роста продуктивных животных. Использование анаболических гормонов в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных животных запрещено в странах ЕС и Российской Федерации. Этот запрет обусловлен всесторонним изучением побочных эффектов, связанных с содержанием остаточных количеств анаболических гормонов в животноводческой продукции. В настоящий момент выбор экологически чистых биостимуляторов роста животных и птицы крайне ограничен. Поскольку развитие современного интенсивного животноводства и птицеводства невозможно без лекарственных средств и стимуляторов роста, поиск безвредных биологически активных веществ и их композиций, способных ускорять рост животных и птицы, приобретает исключительную актуальность.

На протяжении последних 10–15 лет уделяется серьезное внимание разработке методов и технологий выделения фитостерина и фитостероидов (соединений тритерпеноидного типа) с целью создания новых препаратов, обладающих ростостимулирующей активностью. К стеринам принято относить производные циклопентапергидрофенантрена. Стерины с числом атомов углерода 27–30 и родственные им тритерпены 30–32 относятся к биологически активным веществам – изопреноидам, объединенным начальными стадиями биосинтеза в одну группу.

Практически все решения проблемы выделения фитостерина основаны на совершенствовании экстракционных методов выделения биологически активных веществ. Общими недостатками таких методов являются сложность технологического оборудования, необходимость тщательной очистки препаратов от техногенных примесей и, как следствие, – высокая стоимость получаемых препаратов. Тритерпеноиды и биогенетически родственные им фитостерины и фитостероиды содержатся во многих природных источниках, однако в недоступном для живых организмов состоянии. Разработка методов, способных перевести эти вещества в биологически доступную форму, открывает новые возможности в расширении кормовой базы сельского хозяйства.

Механохимический метод переработки растительного сырья, содержащего фитостерины и фитостероиды, основан на механической активации смеси сырья и твердого водорастворимого углевода, например пищевого сахара. Действующим началом препаратов являются образующиеся на стадии механохимической обработки растительного сырья биологически доступные формы тритерпеноидов, фитостеринов и фитостероидов.

Порошковые препараты могут использоваться для выделения чистых веществ. Предварительная механохимическая обработка растительного сырья, содержащего фитостероиды, позволяет упростить процедуру экстракции и увеличить выход целевых соединений. Однако наиболее эффективным с точки зрения экономики является непосредственное использование порошка после механической обработки в качестве биологически активного препарата.

Механохимическая технология отличается рядом достоинств:

- простота в эксплуатации и обслуживании производства, экологическая чистота;
- возможность использования оборудования в составе технологических линий в кормопроизводстве;
- применение в технологическом процессе только экологически чистых компонентов;
- доступность и низкая цена используемого сырья (отходы пищевой промышленности).

Применение современного проточного механохимического оборудования, такого, как вибромельницы ЦЭМ-25, позволяет достигать на компактных технологических участках производительности порядка 10–30 т в месяц /447, 448/.

Наибольший результирующий эффект от применения механохимических препаратов в животноводстве и птицеводстве достигается при использовании их в качестве наполнителя для премиксов. Биологические испытания, проведенные в производственных условиях, доказали эффективность и экономическую целесообразность применения механохимически полученных натуральных препаратов в животноводстве и птицеводстве. Результаты испытаний опытного премикса, в котором в качестве наполнителя вместо пшеничных отрубей был использован препарат, приготовленный из лузги проса, представлены в табл. 4.4. Испытания опытного премикса проводили на поросятах-отъемышах крупной белой породы в возрасте 70 дней, опыт длился 30 дней. Прирост живой массы при использовании опытного премикса на 7,3% выше, а затраты кормов на прирост 1 кг живой массы на 7,5% ниже по сравнению с контрольным премиксом (табл. 4.5).

Разработанные ростостимулирующие препараты показывают значительный положительный эффект в птицеводстве. Добавление в основной

Т а б л и ц а 4.4

Эффективность применения опытного премикса на основе лузги проса (ОП-ЛП) в рационах поросят-отъемышей

Группа	Условия кормления	Среднесуточный прирост живой массы		Затраты корма на 1 кг прироста живой массы	
		Δm , г	% от контроля	Кормовые ед.	% от контроля
Контрольная	ОР	503	100	3,87	100
Опытная	ОР + ОП-ЛП	540	107,3	3,58	92,5

Условные обозначения: Δm – среднесуточный прирост, ОР – основной рацион, включающий стандартный премикс.

Т а б л и ц а 4.5

Эффективность применения опытного премикса на основе *Serratula coronata* L. (ОП-СВ) в рационах перепелок

Группа	Условия кормления	По отношению к контролю, %				
		Живая масса		Δm	Е	m_E
		в начале	в конце опыта			
Контрольная	ОР	100	100	100	100	100
Опытная	ОР + ОП-СВ	100	107	114	113	120

Условные обозначения: Δm – среднесуточный прирост, Е – яйценоскость (за 30 дней), m_E – выход яйцемассы.

рацион цыплят-бройлеров механохимического препарата, содержащего фитостерины, приводит к увеличению прироста живой массы на 3–4%. Использование препаратов на основе серпухи венценосной в количестве 1% приводит к увеличению среднесуточного прироста живой массы на 14%, повышению яйценоскости на 13% по отношению к контрольной группе, получавшей в качестве корма основной рацион без премикса.

Таким образом, ростостимулирующие добавки для животноводства и птицеводства могут быть получены с применением эффективной механохимической технологии из доступного растительного сырья и отходов пищевого производства. Такие добавки вполне заменяют синтетические препараты, однако не имеют вредных экологических последствий. Доступность и простота механохимических технологий делает их перспективными для использования не только на крупных животноводческих и птицеводческих комплексах, но и в малом бизнесе /448–450/.

4.5. Механохимическая переработка торфа

Широкое применение торфа в химической технологии, сельском хозяйстве и медицине стимулирует проведение исследований, направленных на разработку методов комплексной переработки этого сырья. Одной из ключевых задач переработки торфов является интенсификация процессов выделения экстрактивных веществ – гуминовых кислот (ГК), фенолов, полисахаридов, липидов и других соединений, представляющих практический интерес.

Обычно для достижения полноты выделения целевых компонентов из торфа применяют многократную обработку растворителями различной полярности. Недостатками традиционной экстракционной технологии являются: использование токсичных и пожароопасных органических растворителей, низкая степень извлечения, многократное повторение экстрагирования и, как следствие, повышение производственных затрат и загрязнение окружающей среды.

Механохимические методы получения биологически активных веществ растительного происхождения основаны на твердофазном превращении этих веществ в растворимые формы путем механической обработки смесей порошков растительного сырья и специально подобранных реагентов /451–453/. Использование предварительной механической активации торфа позволяет достигать максимальной эффективности на стадии последующего экстрагирования. Ударно-сдвиговое воздействие сопровождается измельчением и разупорядочением структуры торфа. Последнее обстоятельство значительно облегчает выделение компонентов.

Существенными преимуществами механохимического подхода является исключение из технологии большого количества органических растворителей, снижение материальных и трудовых затрат на производство /451/.

Оценка явлений, связанных с химическими превращениями торфов после механической обработки, сопряжена с рядом трудностей. В первую очередь, это определяется тем, что торф представляет собой многокомпонентную коллоидную систему, отличающуюся большим разнообразием состава и свойств /454, 455/. Предполагается, что деформация составляющих торф веществ может приводить к изменению межатомных и межмолекулярных связей, которое сопровождается их ослаблением и в предельном случае вызывает механический разрыв химических связей и образование активных радикалов /456, 457/. Изучение изменений в составе и свойствах основных компонентов торфов при механохимической обработке представляет самостоятельный интерес с точки зрения их использования как источника биологически активных веществ и создания препаратов физиологического действия.

Повышение продуктивности сельскохозяйственного производства является неотъемлемым условием устойчивого развития общества. Перспек-

тивы роста в растениеводстве связывают с рядом факторов, в частности с широким использованием регуляторов роста растений. Современные синтетические регуляторы роста, как правило, не являются экологически чистыми и имеют высокую стоимость, что ограничивает их применение. Создание новых экономических и экологически чистых технологий выделения биологически активных веществ из торфа является актуальной проблемой.

Существует ряд интересных работ, резюмируя которые, можно оценить состояние исследований в области механохимии природных каустобиолитов (торфа, сапропеля, угля) и получить сведения о биологически активных веществах торфов.

Большая часть исследований по механоактивации твердых природных каустобиолитов посвящена углям /458/. Ранее считалось, что при диспергировании угля вследствие наложения механической нагрузки происходит увеличение его активности за счет образования новых и раскрытия ранее недоступных пор, с увеличением внешней и внутренней поверхности угля. Помимо увеличения удельной поверхности наблюдается ряд физико-химических явлений: появление свободных радикалов, разрыв химических связей органических веществ угля, а также изменение молекулярно-массового распределения, образование растворимых продуктов и летучих веществ /459, 460/.

В работах /461, 462/ приведены данные по изменению химического состава торфов при диспергировании. Рассмотрены изменения количественных и качественных характеристик компонентов торфа (битумы, углеводный комплекс, гуминовые вещества) при механической активации в атриторном устройстве и шаровой мельнице. Механохимические превращения, происходящие при диспергировании торфа в шаровой мельнице, значительно уступают таковым при обработке торфа в атриторном устройстве. Сверхтонкий помол в атриторе существенно увеличивает выход гуминовых веществ в зависимости от продолжительности воздействия. По данным ИК-спектров ГК, выделенных из механоактивированных образцов торфов, наблюдается увеличение содержания алифатических и ароматических фрагментов. Показано, что при механоактивации интенсивно протекают окислительные процессы – ГК обогащаются кислородсодержащими группами.

Важная характеристика ГК – их молекулярно-массовое распределение. Данные гель-фильтрации показывают, что при механической обработке торфа происходят значительные изменения молекулярно-массового распределения ГК, которые во многом зависят от продолжительности и среды измельчения. При размоле влажных образцов в составе ГК увеличивалась доля низкомолекулярных фракций. Образующиеся в результате разрыва химических связей при механическом воздействии радикалы взаимодействуют во влажных образцах с молекулами воды, что приводит к уменьшению длины молекулярной цепи и накоплению гидроксилсодержащих ве-

ществ. Напротив, при размоле сухих образцов есть возможность развития рекомбинационных процессов, приводящих к увеличению длины молекулярной цепи /463–467/.

Обработка углей в щелочной среде в диспергаторах различной конструкции приводит к увеличению выхода гуминовых кислот из угля. Так, диспергирование бурого подмосковного угля в щелочной среде позволило повысить выход гуминовых кислот с 22,3 до 47,2%. Механическая обработка углей в среде жидкого щелочного реагента увеличивает скорость выделения ГК и снижает температуру выделения.

Строение образовавшихся гуминовых кислот характеризуется высокими значениями отношений кислорода и водорода к углероду, увеличением количества метиленовых и хиноидных групп. Особого внимания заслуживает факт появления растворимости каменного угля в результате вибропомола в щелочных реагентах. Состав и структура полученных гуминовых кислот свидетельствуют о том, что в процессе механодиспергирования газового угля в среде щелочных реагентов происходит окислительно-гидролитические превращения его органических веществ, а полученные кислоты являются продуктами механохимических превращений угля.

Таким образом, исследования ГК, выделенных из образцов механоактивированных углей и торфов, свидетельствуют о преобразовании их химического состава под действием механических сил, что открывает перспективы для направленного регулирования свойств препаратов, получаемых на основе гуминового комплекса твердых горючих ископаемых.

Ежегодно в мире синтезируются сотни соединений, обладающих высокой биологической активностью в очень малых концентрациях. Отсутствие хорошо разработанной теории направленного синтеза биологически активных соединений привело к тому, что из 5–10 тыс. вновь создаваемых препаратов только один оказывается биологически, экологически и экономически эффективным /468/. Особенно сильно отстает поиск и синтез новых регуляторов роста в России, уступая зарубежным масштабам в десятки раз /469/.

В связи с проблемами охраны здоровья, повышения и сохранения качества пищевых продуктов, увеличения сроков их хранения возрос интерес к антиоксидантам (АО), в том числе торфяного происхождения. Изучаются природа и механизмы процессов окисления в химических и биологических системах и роль антиокислителей как факторов, повышающих устойчивость к неблагоприятным воздействиям. Ведется поиск соединений с антиоксидантной активностью, изучение их физико-химических свойств, функциональной активности в различных химических средах. Большинство известных АО являются фенольными соединениями и имеют растительное происхождение. Установлено, что АО проявляют адаптогенные, иммуностимулирующие, противоопухолевые, кардиопротекторные свойства /470/.

Выраженные антиоксидантные свойства имеют соединения, имеющие подвижный атом водорода и тормозящие процессы свободнорадикального окисления. Механизм действия АО различных классов и синергизм их действия рассматриваются в работах /470, 471/. Физиологическое действие гуминовых веществ обусловлено влиянием на интенсивность фотосинтеза, активацию кислородного, белкового, углеводного обмена /472, 473/. Биологическую активность пытаются связать с реакционной способностью по отношению к свободным радикалам, со структурными особенностями веществ, например, соотношением в молекуле ГК гидрофильных и гидрофобных составляющих /474–476/. Однако полученные разными авторами результаты не всегда согласуются между собой из-за неоднородности химического состава и свойств ГК что в значительной мере может зависеть от исходного сырья, способов получения, очистки препаратов и методов оценки их биологической активности.

Большинство методов определения антиоксидантной активности основаны на изучении кинетики поглощения кислорода при ингибированном окислении /471, 477/. Активность АО пропорциональна скорости поглощения кислорода в реакционных средах. Оценка эффективности действия ингибиторов и исследование механизма их действия проводится кинетическим методом, основанным на изучении кинетики модельной реакции окисления кумола /478/. При окислении органических веществ в качестве первичных продуктов реакции образуются гидропероксиды, которые распадаются на радикалы, способные зарождать цепи окисления /470, 471/. Антиоксидантные вещества взаимодействуют с радикалами и прекращают развитие цепных процессов.

Отдельные компоненты органического вещества торфа неравноценны по биологической активности. В наибольшей степени исследована активность гуминовых препаратов. Имеется очень много информации о биологическом действии ГК и использовании их в качестве удобрений /479, 480/. Однако поступление ГК в неизменном виде в растение маловероятно из-за больших размеров их молекул /481/, вследствие чего ГК, по-видимому, не усваиваются растением и могут влиять на него косвенно, через изменение физических и химических свойств почвы /482/, регулирование обмена ионов между клеткой и почвенным раствором.

Непосредственно на растение оказывают действие фрагменты гуминовых веществ, которые образуются при биохимическом и химическом разложении. Среди них ведущая роль по физиологическому влиянию принадлежит низкомолекулярным фракциям – фульвиновым кислотам, а также различным фенолам, при этом возможен синергизм их действия. Считают /483/, что ГК не способны проникать через мембраны и не оказывают прямого воздействия на метаболизм, рост и развитие растений. Показано, что при 18-дневном эксперименте ГК частично распадаются до низкомолекулярных веществ, которые способны диффундировать через мем-

браны в раствор. По мнению С.С. Драгунова /484/, наибольшей физиологической активностью обладают более ароматизированные фракции торфяных ГК, содержащие больше фенольных гидроксидов и хиноидных группировок. Другие исследователи отмечают повышенную физиологическую активность гумусовых соединений из торфа, содержащих большее количество периферических полисахаридных компонентов /485/.

Использование различных методов гидролиза торфов позволяет получить биостимуляторы микроорганизмов и растений, которые могут быть использованы в качестве активных добавок к различным питательным средам и кормам /486/. В случае образования больших количеств углеводов такое действие вполне объяснимо. Известно, что введение в рацион сельскохозяйственных животных углеводных добавок повышает продуктивность кормов и привесы. В настоящее время потребности сельского хозяйства в углеводных добавках удовлетворяются лишь частично, в основном за счет использования мелассы. Торфяную мелассу получают механикохимическим гидролизом верхового малоразложившегося торфа концентрированной серной кислотой. Она состоит из различных моносахаридов (60–80% редуцируемых веществ – углеводов) и других соединений, легко усваиваемых организмами животных и птиц. В моносахаридах торфяной мелассы присутствуют как гексозные (глюкоза, манноза), так и пентозные (ксилоза, арабиноза, рибоза) сахара, а также уроновые кислоты.

Входящие в состав сахаридов торфа уроновые кислоты оказывают положительное воздействие на физиологические процессы в организме животного. В торфяной мелассе содержатся и другие физиологически активные вещества, благотворно влияющие на живые организмы, – аминокислоты, органические кислоты, гуминовые вещества, гормоны, витамины и др. Торфяная меласса используется в микробиологической промышленности в качестве питательного субстрата для выращивания белковых, липидообразующих и каротинообразующих дрожжей. К другим известным препаратам торфяного происхождения относятся гуматы натрия, нитрогуматы, торфяные биостимуляторы и оксигуматы /487/.

В зависимости от условий проведения механохимической обработки торфов возможно получение препаратов, содержащих повышенные концентрации отдельных выделяемых компонентов: гуминовых кислот, полифенолов, полисахаридов. Интенсивная механическая обработка торфов с целлюлолитическим ферментом и щелочью повышает эффективность экстрагирования водорастворимых компонентов в 5–7 раз за счет увеличения выхода полифенольных и полисахаридных соединений. Выход гуминовых кислот в результате механохимической обработки увеличивается в 1,5 раза /488, 489/.

Механохимические превращения гуминовых кислот характеризуются разрывом химических связей: С–О различного типа, С–С, протеканием процессов окисления кислородом воздуха и повышением количества гидро-

фильных групп в составе, вызывающих увеличение растворимости препаратов. За счет разрыва С-О гликозидных связей в макромолекулах гуминовых веществ происходит увеличение выхода полисахаридов. Главным результатом механохимических превращений полисахаридов торфа является разрыв связей между мономерами и образование полимеров более низкой молекулярной массы /490/.

Механообработка торфов с реагентами приводит к снижению выхода липидов и изменению их антиоксидантных свойств. В липидах торфов обнаружены два типа антиоксидантов, реакционная активность которых после механохимической обработки повышается. Увеличение общего количества антиоксидантных групп объясняется разрывом связей между гидрофильной частью макромолекулы и углеводородными остатками и увеличением количества функциональных групп с подвижным атомом водорода /491, 492/.

Показаны изменения реакционной способности, инициирующих-ингибирующих свойств продуктов механообработки торфов в процессе электровосстановления кислорода. Антиоксидантные свойства характерны для водорастворимых компонентов – полисахаридов и полифенолов, а каталитические – для гуминовых кислот. Высокую антиоксидантную активность проявляют препараты полисахаридных фракций верхового торфа, обработанного с целловиридином /493, 494/.

Максимальной биостимулирующей активностью обладает препарат, полученный при механоактивации верхового торфа с содой 30%, характеризующийся максимальным выходом водорастворимых веществ – полисахаридов и полифенолов. Растворы данных веществ и инкрустация семян механоактивированным препаратом стимулируют развитие проростков пшеницы. Установлено, что водорастворимые вещества торфа, механоактивированного с содой, стимулируют развитие побегов рапса при микроклонировании, индуцируют регенерацию побегов из каллусной ткани рапса и, таким образом, способны выполнять функцию цитокинина и использоваться в качестве фитогормонов /495/.

Предложена принципиальная технологическая схема получения экологически чистого торфяного биостимулятора. Сущность процесса состоит в механической обработке верхового торфа совместно с химическим реагентом в мельнице-активаторе проточного типа. Преимущества этого процесса состоят в исключении из технологии большого количества органических растворителей, сокращении времени перевода твердых компонентов торфа в растворенное состояние, повышении их выхода, снижении материальных и трудовых затрат, повышении экологической и промышленной безопасности при переработке /496/.

Происходящие при интенсивном механическом воздействии на торф существенные изменения в химическом составе его основных компонентов могут привести к повышению качества стимуляторов роста, получае-

мых на основе торфа. В настоящее время существует большое количество химических синтетических стимуляторов роста растений, создание для них альтернативы в виде наиболее экономически выгодных и экологически безопасных препаратов растительного происхождения является важной задачей для сельского хозяйства. Применение современных эффективных технологий переработки, новых продуктов и препаратов при минимальных затратах сырья и труда позволит значительно повысить экологичность сельского хозяйства и эффективность торфяной продукции.

Глава 5. ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

5.1. Применение в неорганическом синтезе и катализе

Неорганические вещества в целом подвержены изменению при механической обработке в меньшей степени, чем органические. Однако механическое воздействие на смеси твердых неорганических веществ в некоторых случаях приводит к их химическому взаимодействию между собой. Совмещение в одной операции измельчения, смешения твердых веществ и их химической реакции открывает возможности разработки новых экономически эффективных технологий. Обычно механохимический продукт менее окристаллизован, содержит повышенную концентрацию дефектов по сравнению с продуктом, синтезированным традиционным путем, например с помощью реакций в растворах. Это обстоятельство может быть с успехом использовано при последующем применении продукта механохимической реакции. Например, механохимически полученные каталитические системы часто характеризуются повышенной каталитической активностью.

Экологический эффект использования реакций в твердой фазе в химической технологии очевиден. Из производства оказываются исключенными стоки загрязненной воды и растворителей. В некоторых случаях обеспечивается и ряд других существенных преимуществ. Снижается потребление энергии, облегчается протекание превращений при последующих обработках активированных смесей – прокаливании, восстановлении, гидратации и взаимодействии с газами. Появляются новые возможности модифицирования свойств неорганических продуктов, катализаторов и носителей, синтеза новых каталитических систем, получения катализаторов в метастабильном состоянии с повышенной активностью.

В качестве механохимических реакторов для неорганических систем, для которых необходима максимальная интенсивность обработки, обычно используются шаровые мельницы – вибрационные и планетарные, поэтому следует учитывать особенности протекающих в них процессов /497/. Одна из таких особенностей – импульсный характер механического воз-

действия. Развита кинетический подход к рассмотрению механохимических процессов. Суть его заключается в том, что поле механических напряжений существует не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения шаров и частиц смеси. Релаксация поля напряжения и вызванных им дефектов в твердом веществе имеет место в течение некоторого времени после соударения. Поэтому для получения ожидаемого после механической обработки результата важно учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов. Время между импульсами при механическом воздействии на вещество должно быть менее времени релаксации последствий воздействия импульса.

Кинетическая модель также учитывает локальный характер механического воздействия, его микрогетерогенность. Процесс происходит не во всей массе твердого вещества, а в точках на контактах или в носке трещин, проходящих через частицу твердого вещества – там, где возникают и релаксируют напряжения. Частица активируется путем прохождения ряда последовательных стадий.

Для систем, в которых происходит взаимодействие между газом и короткоживущими потенциальными центрами реакции, возникающими на поверхности твердого вещества при его механической обработке, предложена модель, учитывающая эту специфику реакций. Рассматривается скорость образования потенциальных центров реакции и их расходования в результате отжига и за счет взаимодействия с адсорбируемыми газами.

Для твердофазных механохимических процессов взаимодействия в смесях твердых веществ предложена формально-кинетическая модель, учитывающая изменение числа контактов между частицами реагирующих веществ вследствие диспергирования /497/.

Рассмотрим примеры использования механохимических подходов в катализе, развиваемых в работах Р.А. Буянова, В.В. Молчанова, В.А. Садыкова /498/. Наиболее показательно преимущества новых подходов выявляются для тех каталитических систем, получение которых традиционными методами невозможно или крайне затруднено.

Разработаны методы приготовления катализаторов на основе гидридов интерметаллидов магния. Синтез гидридов осуществлен по безотходной энергосберегающей технологии. Он включает взаимодействие магния с металлом подгруппы железа при интенсивной механической обработке и гидрирование механических сплавов при высокой температуре и давлении. Осуществлен и прямой механохимический синтез гидридов из смеси металлов при высоком давлении водорода. Получены новые гидриды – Mg_2NiH_6 и смешанный гидрид магния и меди /499/.

Проведены испытания катализаторов в процессе получения гидрохинона, показавшие высокую эффективность катализатора. Основные выявленные преимущества:

- меньшее число операций в технологии получения,
- отсутствие стоков и выбросов в приготовлении катализатора и в самом каталитическом процессе,
- высокий выход гидрохинона и стабильность работы катализатора,
- исключение из технологии органических растворителей.

Эффективным катализатором кислотно-основных и окислительных процессов являются гетерополиокислоты. Однако их применение сдерживается высокой стоимостью, определяемой несовершенством методов получения гетерополиокислот. Разработаны основы механохимического способа получения гетерополиокислот с различными гетероатомами и лигандами. Активации подвергается смесь оксидов, содержащих центральные и лигандные атомы получаемых кислот. Далее активированные смеси взаимодействуют с водой или фосфорной кислотой с образованием гетерополиокислот. Таким образом впервые осуществлен синтез фосфор- и кремний-вольфрамовых гетерополиокислот прямым взаимодействием оксида вольфрама с фосфорной кислотой и оксидом кремния.

Способ является полностью безотходным. Сокращается время синтеза и число технологических операций, повышается выход гетерополиокислот. Сокращаются или исключаются потери дорогостоящего сырья – соединений вольфрама, молибдена и ванадия. Снижается потребление энергии, исключаются из технологии пожароопасные стадии эфирной экстракции и разложения эфирного комплекса /500/.

Новые катализаторы для разложения метана на водород и углеродный материал получают в системах Ni-Cu-Al₂O₃ и Ni-Cu-Fe-Al₂O₃ при механической обработке смеси оксидов. Катализаторы работают при более высоких температурах, чем полученные способом осаждения, обеспечивают более высокие степени превращения метана и более высокие выходы продуктов – водорода и углеродного материала. Технология получения состоит из трех стадий:

- активация смеси оксидов никеля, меди, железа с гидроксидом алюминия,
- гранулирование порошкового продукта,
- восстановление гранул катализатора водородом /501/.

В процессах селективного окисления широко применяются ванадий-титановые катализаторы. Высокая токсичность соединений ванадия предъявляет жесткие экологические требования к способам приготовления катализаторов. Традиционно катализаторы готовятся либо пропиткой носителя солями ванадила, либо распылительной сушкой суспензии диоксида титана в растворе солей ванадила. Затем проводится обработка при высоких температурах, что сопровождается образованием токсичных солей оксида ванадия. Применение механической активации позволяет устранить эти проблемы за счет снижения температуры синтеза.

На такой основе разработаны безотходные энергосберегающие способы получения высокоэффективных ванадий-титановых катализаторов для окисления формальдегида в муравьиную кислоту. Быстрота активации процесса (менее минуты) позволяет рассчитывать на применение проточных активаторов высокой производительности, в которых время пребывания вещества в зоне обработки обычно не превышает 2 мин. Оценка расхода энергии на приготовление катализатора составляет 0,02 кВт·час/кг /502, 503/.

Оксидные катализаторы с перовскитной структурой, содержащие лантан, щелочноземельные оксиды и оксиды марганца, кобальта, никеля, железа, меди, характеризуются высокой энергией связи кислорода и температурами восстановления более 800°C. Они необходимы в области высокотемпературных процессов окисления – сжигания мусора, токсичных веществ, низкокачественного топлива. При таких процессах, протекающих в короткое время контакта, используются блочные формы катализаторов. Массивный оксидный катализатор с приемлемой прочностью можно приготовить экструзией оксидных паст. Недостатком технологии является большое количество водных стоков.

Малоотходный механохимический способ получения прочных компактов оксидных катализаторов обеспечивает не только получение порошкового продукта, но и повышает реакционную способность оксида, улучшает реологию паст, снижает температуру и время отжига при синтезе. Улучшение формования оксидов достигается за счет улучшения смачиваемости частиц и гидратации поверхности. Хорошая гидратация обеспечивает необходимую реологию и устойчивость паст. Возможно получение нерасслаивающихся паст с водой.

Увеличение прочности компактов происходит за счет увеличения прочности как контактов частиц друг с другом, так и, при большем времени обработки, числа контактов частиц. В некоторых случаях, например ферритов кальция и лантана, механохимический синтез кристаллического вещества проходит в одну стадию, но обычно после стадии механической обработки для кристаллизации продукта используется дополнительная термическая обработка /504, 505/. При получении феррита кальция механическая обработка смеси исходных реагентов в течение 2 мин при 400–700°C обеспечивает получение высокодисперсного феррита с удельной поверхностью 10–15 м²/г. При альтернативном керамическом синтезе феррит кальция из тех же реагентов образуется после прокаливания при 1100°C в течение 100 час.

Структура перовскитов, полученных механохимически, отличается от структуры продуктов, полученных керамическим способом. После механической активации образуются разупорядоченные наноразмерные фазы, обладающие высокой удельной поверхностью. Разупорядоченный продукт в некоторых случаях вследствие сегрегации на поверхности более актив-

ных оксидов переходных металлов может проявлять и повышенную удельную каталитическую активность /506, 507/.

Испытания механохимически полученного массивного блочного катализатора на основе оксидов лантана и марганца показали, что катализатор стабильно поддерживает процесс беспламенного сжигания метана, при котором с высокой степенью превращения могут быть уничтожены различные органические соединения, при этом содержание оксидов азота в отходящих газах не превышает уровня ПДК. Катализаторы такого типа пригодны также для окисления углеводородов и аммиака, устойчивы к термоударам, спеканию, способны работать в запыленных средах и в присутствии хлористого водорода /508/. Катализаторы на основе оксидов меди и кобальта, обладающие высокой каталитической активностью в процессах низкотемпературного окисления монооксида углерода и углеводородов, можно использовать для очистки промышленных выбросов /509/.

Разработаны основы безотходных и малоотходных технологий получения некоторых носителей для катализаторов и катализаторов, в которых каталитически активный компонент распределен по всему объему: алюмосиликатов, в частности цеолитов /510/, шпинелей, гидроксидов алюмосиликатов магния, других оксидных систем /511/. Механохимические методы использованы в синтезе сложного молибденооксидного катализатора окислительного аммонолиза пропилена /512, 513/, железомолибденового катализатора синтеза формальдегида /514/, алюмоникельмолибденовых катализаторов гидрогенизационных процессов /515/, сложных фосфатов со структурой витлокита /516/.

Резкое сокращение количества отходов обеспечивает механохимический синтез комплексных соединений висмута – диэтилкарбамата и пивалата /517/, фторуглеродных материалов при взаимодействии графита с фторидами хлора /518/. По-видимому, механохимические методы могут быть особенно эффективными при синтезе слоистых клатратных соединений, скорость образования которых определяется процессами диффузии реагентов между слоями матрицы.

5.2. Органический механохимический синтез

В органическом синтезе механохимические твердофазные реакции используются в процессах замещения галогена, образования эфиров, восстановительного гидрогенолиза, окисления, циклизации, нейтрализации органических кислот /519/. Для синтетических смол типа карбамидных осуществлен прямой одностадийный синтез в твердой фазе в присутствии катализатора /520/.

Органический механохимический синтез считается наиболее перспективным направлением в механохимии. Реакции органических веществ ха-

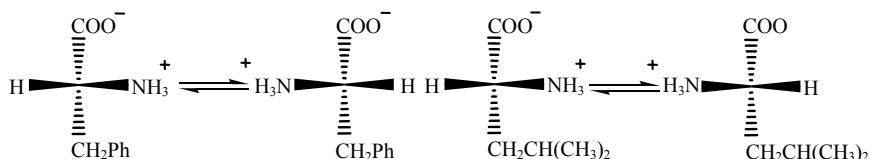
рактируются энергетическим выходом на два порядка выше выхода реакций неорганических веществ. Механическая обработка органических соединений, как правило, не приводит к сильному абразивному износу оборудования и не ведет к заметному загрязнению продуктов материалом реактора.

Вопрос о том, каким образом обеспечивается повышение подвижности компонентов твердой смеси, достаточное для образования новых соединений в условиях механической обработки смесей твердых веществ, остается непонятным. Рассматривается возможность осуществления двух основных механизмов:

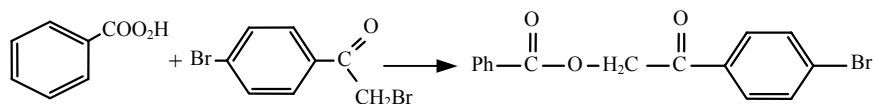
- перемешивание реагентов на молекулярном уровне под механическим воздействием,
- образование микрокомпозитов, исключающее необходимость транспорта компонентов на дальние расстояния и поверхностное взаимодействие микроскопических частиц.

Толчком к изучению механохимических превращений органических веществ послужил цикл работ /521–524/. Было показано, что при сочетании сдвиговой деформации и высокого давления твердые органические соединения могут с аномально высокими скоростями участвовать в различных химических превращениях. К настоящему времени описано более 30 типов твердофазных химических реакций органических соединений /525/. Существенная часть этих превращений может быть проведена путем обработки на специальном механохимическом оборудовании, например экструдерах, вибромельницах, планетарных и других активаторах /526/. Ниже рассмотрены основные классы механохимических реакций органических веществ.

В присутствии неорганических добавок (талька, оксида магния, силикагеля, оксида алюминия) протекает механохимическая изомеризация оптически активных аминокислот, например лейцина и фенилаланина /527, 528/:



Механохимически может быть проведено алкилирование карбоновых кислот активными α -галогензамещенными кетонами /529/:



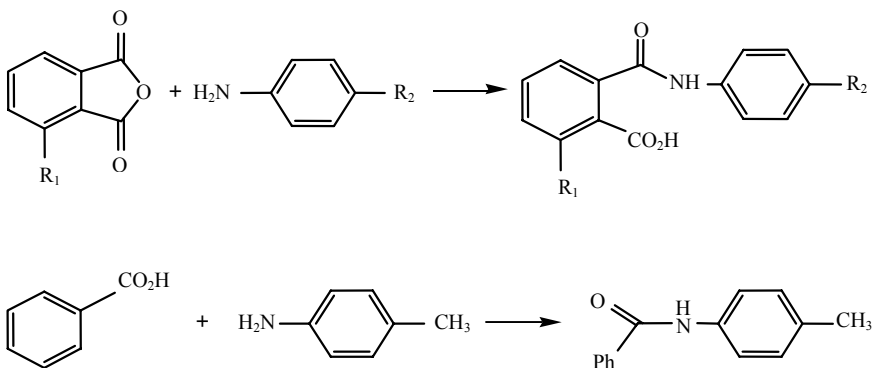
Количественно протекает ацилирование аминов ангидридами карбоновых кислот или карбоновыми кислотами в присутствии водоотнимающих средств ($R_1 = H, NO_2$; $R_2 = CH_3, CO_2H, SO_3H, NO_2$ и др.) /530, 531/.

Смеси порошков ароматических аминов и карбоновых кислот реагируют в твердом состоянии механохимически с формированием амидов. В условиях деформационного сдвига выход достигает 50%. Скорости превращения – в 100 000 раз больше, чем в жидкофазном процессе /532/. Для ортофенилендиаминa, наряду с синтезом амида, происходит циклизация с формированием соответствующего бензимидазола. Аналогичная реакция имеет место в условиях ударной механической обработки в интенсивной шаровой мельнице. Растворители при получении не используются, аморфный продукт реакции при необходимости может быть перекристаллизован и очищен /533/. Выход уменьшается в ряду: бензойная, монохлоруксусная, maleиновая кислота с уменьшением pK /534/.

Механохимическая реакция фталевого ангидрида и сульфатаиозола в планетарной шаровой мельнице приводит к образованию фталилсульфатаиозола. Выход близок к теоретическому. Обычные для жидкофазного синтеза побочные продукты в полученном веществе не содержатся /535, 536/.

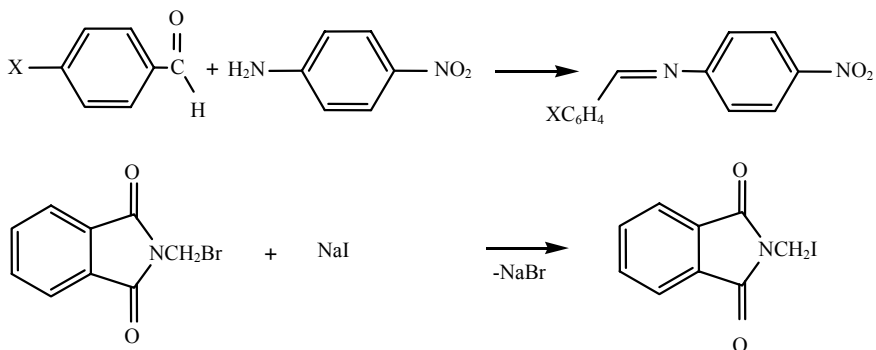
Подобие кристаллических структур реагирующих веществ способствует реакции. Ромбические кристаллы maleинового ангидрида и диаминодифенилсульфона, моноклинные кристаллы фталевого ангидрида и парафенилендиаминa взаимодействуют почти количественно. Кристаллы maleинового ангидрида и парафенилендиаминa, имеющие различные структуры, реагируют с низкой скоростью /537/.

Исследованы реакции хлоргидрата бензимидазол-2-метилкарбамата с полиметакриловой кислотой /538/ и maleинового ангидрида с мочевиной /539/. В последнем случае была обнаружена удивительно высокая селективность синтеза цис-изомера.

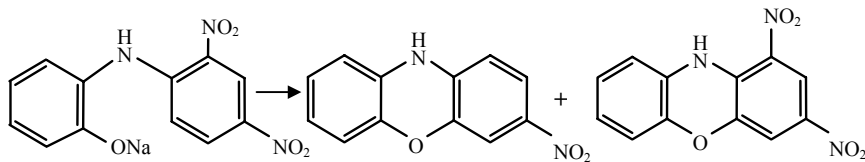


Реакция представляет особый практический интерес в плане получения лекарственного препарата фталазола – поскольку в твердой фазе, в отличие от раствора, она протекает без образования побочных продуктов – имида /540, 541/.

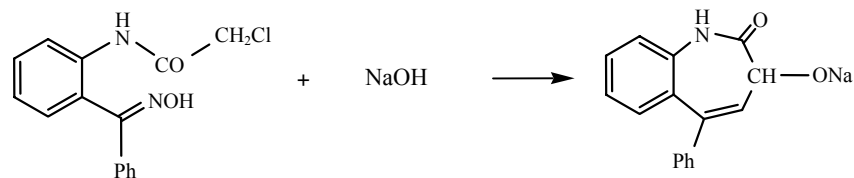
Сравнительно легко протекает механохимическое иминирование /542/, как и ряд других реакций, включающих нуклеофильную атаку, например замена атома галогена /543/:

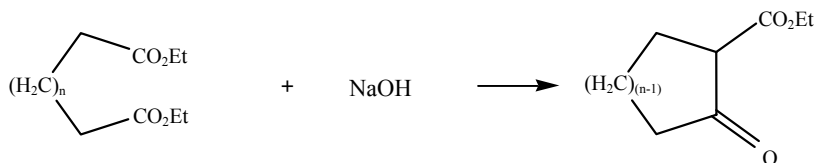


Протекание механохимических реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ядре определяется природой заместителей, а также условиями обработки, и может приводить к различным продуктам, в том числе к продуктам циклизации /544/:



В ряде случаев удастся провести циклоконденсацию с выходами, близкими к количественным, например, /544/:





Наиболее обширный изученный класс механохимических реакций представлен кислотно-основными превращениями и образованием комплексов /545/. Практическая ценность этих механохимических процессов заключается в том, что их можно проводить даже в сложных многокомпонентных системах без применения особых приемов (инертная атмосфера, отсутствие следов влаги, строгий контроль температурного режима и т.д.).

Твердофазная механохимическая нейтрализация органических кислот и ее технологические приложения

Биологическая активность неорганических солей карбоновых кислот и их производных в большинстве случаев не только превышает активность чистых кислот, но и обладает весьма интересными особенностями. Например, аскорбинаты натрия, кальция, магния, свинца и аммония ускоряют свертываемость крови, а соли железа обладают исключительными противоанемическими свойствами. Как правило, соли органических кислот имеют высокую растворимость, не оказывают раздражающего действия на слизистые оболочки, поэтому применение нейтрализованных форм кислот представляется предпочтительным.

Известные способы синтеза солей карбоновых кислот требуют большого количества растворителей. Так как многие соли образуют кристаллогидраты, часто возникает проблема сушки продукта. В качестве альтернативы традиционным методам предлагается использовать механохимический синтез. Механическая активация эквимольных количеств аскорбиновой кислоты с бикарбонатом и карбонатом натрия или калия приводит к выделению углекислого газа и образованию солей. Механохимическое взаимодействие аскорбиновой кислоты с гидроксидом калия также приводит к образованию аскорбинатов и, в отличие от реакции в растворе, не вызывает раскрытия лактонового цикла /546/.

Один из наиболее используемых методов увеличения растворимости биоактивных органических кислот – это превращение в солевую форму нейтрализацией щелочным веществом. Разработано твердофазное механохимическое производство щелочных и щелочноземельных солей аскорбиновой кислоты и кальциевых солей β-аланиновой и фолиевой кислот /547, 548/. Можно проводить механохимическую нейтрализацию и других органических кислот (бензойной, салициловой, лимонной, себаценовой, индолацетиловой и аскорбиновой) гидроксидами и карбонатами натрия и калия, углекислым кальцием /549, 550/. Эквимольное введение щелочи

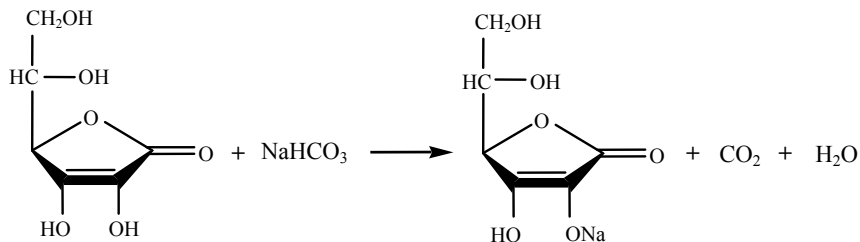
приводит к полному превращению кислоты в соль. Рентгенофазовый анализ подтверждает образование кристаллических солей.

Проведено сравнение твердофазных механохимических и обычных жидкофазных технологий /551/. Бензойнокислый натрий обычно получается в медицинской промышленности нейтрализацией кислоты углекислым натрием в водном растворе. Технологический процесс включает следующие стадии: 1) растворение кислоты в воде, 2) нейтрализация углекислым натрием, 3) фильтрация, 4) сушка, 5) измельчение, 6) упаковка.

В блок-схеме механохимической технологии имеются только следующие операции: 1) смешивание твердых компонентов, 2) механическая обработка, 3) упаковка. Технологическая скорость механохимического процесса по сравнению с твердофазным значительно выше.

Чтобы получить 1 кг бензоата натрия, требуются 6 кг воды. В механохимической технологии вода не используется, нет и проблем со стоками.

Для производства 10 кг соли в час требуются: два химических реактора объемом 3 м^3 , оборудование для фильтрации, вакуумная сушилка и мельница. Необходимое оборудование для механохимического процесса с производительностью 100 кг в час – механохимический реактор, например, мельница-активатор виброцентробежного типа ВЦМ и питатель.



Следовые количества растворителя, главным образом воды, способствуют процессам массопереноса и ускоряют протекание гетерогенной реакции. Особенно легко наблюдать этот эффект в системах, где возможно выраженное донорно-акцепторное взаимодействие между кислотным и основным компонентами. Например, механохимическое взаимодействие 1,3,5-циклогексантрикарбоновой кислоты со слабыми основаниями в присутствии микроколичеств метанола или циклогексана приводит к кристаллическому комплексу состава 1 : 1 /552/.

Применение механохимически полученных водорастворимых солей органических кислот в ряде приложений имеет очевидные преимущества. Вместе с тем существует экономически более выгодный альтернативный путь получения водорастворимых форм органических кислот. Этот путь заключается в приготовлении из кислот и оснований быстрорастворимых

композитов /553/, при растворении которых в воде наблюдается солеобразование. Примерами успешного применения такого подхода может служить получение растворимых композиций на основе ацетилсалициловой и лакричной кислот /554/.

5.3. Механохимическое приготовление дисперсных систем на основе карбоксил- и гидроксилзамещенных органических соединений

Приготовление дисперсных систем, состоящих из двух и более органических веществ, используется для увеличения скорости растворения, а иногда и растворимости труднорастворимых соединений. Суть подхода в совместном растворении или плавлении легкорастворимого носителя и действующего вещества с последующей кристаллизацией или затвердеванием дисперсии или твердого раствора. Такой подход позволяет предотвратить агрегацию мелкодисперсных частиц – очень частое явление для молекулярных кристаллов, которое приводит к уменьшению удельной поверхности. В некоторых случаях между веществом и носителем может происходить и более глубокое взаимодействие, например образование растворимых комплексов.

Дисперсные системы с регулируемыми свойствами могут быть получены механохимическими методами. За счет наложения процессов хрупкого разрушения, пластического течения, плавления на контактах обрабатываемых частиц достигаются сравнимые с плавлением или сокристаллизацией результаты. Достоинство механохимического подхода заключается в том, что не требуется нагревать вещество, за счет чего уменьшается вероятность протекания частичного разложения, к тому же исключается применение растворителей.

Роль носителя могут выполнять соединения с различной функциональной природой. Наибольшее распространение в практике получили полимеры, содержащие карбоксильные или гидроксильные группы (целлюлоза, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, хитозан, полимолочная кислота, карбоксиметилцеллюлоза), циклодекстрины и их нециклические аналоги, а также низкомолекулярные носители, способные удерживать вещества посредством донорно-акцепторных взаимодействий (лактоза, маннитол, тальк и др.). Механизм действия носителей может быть связан с образованием более растворимых, чем исходное вещество, молекулярных комплексов, мицеллярной солубилизацией, образованием и стабилизацией метастабильной полиморфной модификации /555–557/.

Циклодекстрины, циклические олигомеры, содержащие от 6 до 8 молекул глюкозы, способны в условиях механической обработки образовать

вать соединения включения со многими органическими веществами. Отличительными особенностями таких молекулярных комплексов является их высокая растворимость в воде и способность удерживать летучие вещества. Соединения включения с циклодекстринами образуют большинство органических спиртов и кислот. Благодаря относительно высокой гибкости своего кольца «хозяин» образует подходящую полость, в которой за счет водородных связей удерживает «гостя». Получены молекулярные комплексы циклодекстринов (α -, β -, γ -форм) с ацетилсалициловой, 3-гидрокси-2-нафталинкарбоновой, 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислотами, кетопрофеном и его производными /558–562/. Кроме карбоновых кислот и спиртов, циклодекстрины также образуют соединения включения с амидами, например с парацетамолом /563/.

Установление механизма взаимодействия веществ при совместной обработке смесей порошков твердых органических реагентов представляет собой весьма сложную задачу. Косвенными доказательствами образования соединений внедрения являются изменения в ИК-спектрах. Особенно легко их наблюдать в случае распада димеров карбоновых кислот и возникновения водородных связей между карбоксильными и гидроксильными группами. Вследствие молекулярного перемешивания часто существенно изменяется картина рентгеновской дифракции вплоть до полного исчезновения рефлексов и появления аморфного гало. Термические методы анализа также позволяют установить возможность образования молекулярных комплексов. Так, в случае парацетамола на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии вблизи точки плавления наблюдается пик экзотермического эффекта, который связывают с образованием молекулярного комплекса /563/. Дополнительная информация может быть получена из спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой области, а также из спектров люминесценции.

Наблюдаемые с помощью указанных методов изменения прежде всего свидетельствуют в пользу молекулярного перемешивания или образования твердых растворов. Окончательно образование молекулярных комплексов как индивидуальных соединений может быть подтверждено с помощью построения фазовых диаграмм и диаграмм растворения /64/. В сочетании с упомянутыми выше методами этот подход оказывается результативным.. Например, он использован для изучения комплексообразования с участием диоксихолиевой кислоты и метилированного β -циклодекстрина /564/.

Ввиду относительно высокой стоимости использование циклодекстринов в фармакологической промышленности ограничивается приготовлением дорогостоящих лекарственных форм. В качестве альтернативы можно рассматривать синтетические и природные растворимые низкомолекулярные полимеры со сходной функциональной природой. В этом случае продукт механической обработки уже не представляет собой индивидуальное соединение. Механическая обработка приводит к образованию дисперс-

ных систем с развитой границей раздела фаз и выраженным межфазным взаимодействием, а также к твердым растворам. Например, водорастворимый полиэтиленгликоль является весьма эффективным средством механохимической солюбилизации. Механическая обработка смеси полиэтиленгликоля и ибупрофена приводит к образованию устойчивых поверхностных комплексов. Растворимость молекулярных дисперсий на основе полиэтиленгликоля существенно выше растворимости действующего вещества, что позволяет в несколько раз увеличить концентрацию последнего в растворе /565/.

Нанесение вещества на низкомолекулярную подложку путем совместной механической обработки также применяется для приготовления пролонгированных форм препаратов, выделение действующих веществ из которых происходит с оптимальными скоростями. Полимолочная кислота прочно удерживает природный анаболик 20-гидроксиэкдизон /566/. Биодеструкция носителя протекает в физиологических условиях и приводит к постепенному высвобождению действующего вещества в течение 30–40 дней.

В настоящее время ведутся активные поиски нециклических аналогов циклодекстринов. Основные критерии поиска – растворимость в воде и способность образовывать молекулярные комплексы с веществами, применение которых осложнено из-за их низкой растворимости. Нециклический аналог циклодекстринов гептаглюкоза образует водорастворимый псевдокомплекс включения с напроксеном /567, 568/. По эффективности солюбилизации не уступает циклическим олигомерам глюкозы, однако, к сожалению, пока существенно превосходит их в цене.

В качестве носителей могут также использоваться низкомолекулярные углеводы и их аналоги. Механохимическое взаимодействие D-маннитола с действующим веществом приводит к легкорастворимому композиту. При этом суммарную концентрацию некоторых солюбилизуемых веществ в растворе удается повысить более чем в 3 раза /569/.

Интересные результаты были получены, когда в качестве носителя использовалась лактоза. Физико-химическими методами, в том числе ИК-спектроскопией, установлено, что дисперсные системы, приготовленные на основе лактозы и, например, напроксена, карбамазепина или 2-этоксibenзамида характеризуются выраженным межфазным взаимодействием и удовлетворительной растворимостью /570, 571/.

Приготовление дисперсных систем, твердых растворов и молекулярных комплексов стоит рассматривать в общем смысле как метод, который позволяет изменять физико-химические свойства молекулярных систем путем введения дополнительных компонентов.

Разумеется, использование механохимического подхода не ограничивается солюбилизацией труднорастворимых веществ. Например, одним из его основных приложений является специфическое (селективное) получение молекулярных комплексов, характеристики которых оказываются с

практической точки зрения предпочтительными. В ряде случаев удается направленным образом изменить биологическую активность, снизить токсический эффект или достигнуть синергизма. В качестве примеров можно привести механохимический синтез комплексов тритерпенового гликозида с ацетилсалициловой кислотой и ортофеном /572/, урсодоэксихолевой кислоты с фенантроном /573, 574/, холевой кислоты с ибупрофеном /575/, D-глюкозы с мочевиной /576/.

5.4. Особенности применения механохимических подходов в фармацевтической промышленности

Применение механохимии в фармацевтике часто позволяет решить трудную экологическую задачу – уменьшить неконтролируемое попадание в окружающую среду синтетических биологически активных веществ, мониторинг которых затруднен, а воздействие на человека непредсказуемо.

Фармацевтическое сырье в большей части имеет органическую природу. Механическая обработка ведет к многочисленным изменениям в органических веществах. Учитывая элементарные акты происходящих реакций эти изменения можно разделить на две группы /525/. Процессы первой группы связаны с разрывом и формированием внутримолекулярных ковалентных связей. Вторая группа включает процессы с разрывом и образованием более слабых межмолекулярных связей.

К первой группе механохимических реакций относятся распад молекул, окисдирование и гидролиз. В результате механической деградаци молекул образуются свободные радикалы, вступающие в характерные химические реакции. Процессы такого типа рассмотрены в части, посвященной применению механохимии в органическом синтезе.

Механохимические процессы второго типа приводят к разупорядочению, аморфизации и полиморфным переходам кристаллических решеток веществ, конформационным превращениям в составляющих решетки молекулах. Все перечисленные процессы изменяют реакционную способность и биологическую активность лекарственных веществ и могут быть использованы для создания новых эффективных технологий, получения новых активных веществ, изменения свойств лекарственных веществ и лекарственных форм. Некоторые из этих направлений нашли отражение в недавних публикациях российских ученых /525, 526/. Далее рассмотрены, в основном, процессы второго типа, проявляющиеся в механической активации лекарственных веществ за счет увеличения их поверхности, аморфизации кристаллических органических веществ, полиморфных превращений, изменения других структурных факторов. Процессы такого сорта, несомненно, могут использоваться и в других областях химии органических и высокомолекулярных веществ. В фармакологии эти эффекты наи-

более значимы, в некоторых случаях они определяют биологическую активность действующих веществ, и потому наиболее изучены.

Механическая активация органических твердых веществ

Увеличение площади поверхности механически обработанного твердого вещества часто рассматривается в качестве причины увеличения химической активности в результате обработки. Но только малая часть избыточной энергии запасается в результате образования новой поверхности, более 90% энергии могут быть отнесены к образованию дефектов.

Измельчение твердых тел возможно до тех пор, пока размеры частиц не достигают предельных значений. После этого хрупкое разрушение становится невозможным. Более важную роль начинает играть пластическая деформация, во время которой в твердом теле происходит образование дефектов различных типов. Накопление дефектов в твердых органических телах ведет к разупорядочению кристаллической решетки и в пределе к аморфизации вещества. Накопление энергии и образование дефектов может также приводить к образованию нестабильных полиморфных форм.

Механическая активация используется для модификации физических и химических свойств лекарственных веществ, определяющих их биологическую активность и устойчивость. Биологическая доступность и биологическая активность лекарственного средства зависит, в первую очередь, от растворимости лекарственного вещества. Во многих случаях биологически активные вещества имеют слишком низкую растворимость и не усваиваются организмами. С другой стороны, слишком высокая растворимость и высокая скорость растворения лекарства вредны для живого организма. Эти параметры должны быть сопоставимы с уровнем накопления соответствующих веществ в животном или человеческом организме и со скоростями метаболических процессов.

Наиболее простой метод регулирования скорости растворения и биологической активности веществ – это формирование частиц оптимального размера. Возможно, например, эффективное улучшение биологической активности органического вещества – бензимидазолил-2-метилкарбамата формированием частиц с размерами около 220 мкм /577/. Этот подход был применен при приготовлении антигельминтных дисперсионных препаратов.

Большую роль в обеспечении оптимальных свойств поверхности веществ играют поверхностно-активные вещества. Поверхностно-активные добавки влияют на начальный период растворения и скорость формирования суспензии, стабильность препарата /578/. Измененные гидрофильные свойства образовавшейся поверхности также могут приводить к изменению активности вещества /579/. Поверхностно-активные вещества могут распределяться по поверхности частиц порошкового препарата одновременно с помолем порошка в аппаратах типа шаровых мельниц.

Для измельчения частиц твердых органических веществ широко используются устройства «со свободным ударом» типа дезинтеграторов, в

которых твердые частицы в газовой атмосфере обрабатываются «пальцами», прикрепленными к быстро вращающемуся диску. Аналогичным образом происходит разрушение и в струйных мельницах, когда быстро движущаяся в газовом потоке частица наталкивается на препятствие. Обычное значение площади поверхности порошкового продукта после помола органических веществ в устройствах такого типа – $1\text{--}10\text{ м}^2/\text{г}$. Предельное значение зависит от взаимной скорости частицы и поверхности рабочего органа измельчителя, числа циклов воздействия, температуры, присутствия влаги.

Низкие температуры при измельчении в замороженном состоянии обеспечивают наиболее высокие значения площади поверхности: $130\text{ м}^2/\text{г}$ для ацетата кортизона и $400\text{ м}^2/\text{г}$ для сапониновой кислоты /580/. Этим путем можно регулировать растворение некоторых лекарственных веществ, например теофиллина /581/. Частицы теофиллина и ацетата кортизона предельных размеров около $0,1\text{ мкм}$ могут быть аморфизированы в последующих циклах измельчения в замороженном состоянии /582/.

Измельчение при низких температурах необходимо использовать, когда механическая обработка при комнатной температуре не дает результатов, как в случае коллагена и многих других материалов животного происхождения /583/.

Аморфизация органических веществ

Механическая обработка твердых кристаллических веществ в различных мельницах, и особенно в высокоинтенсивных шаровых мельницах, где реализуются условия «стесненного удара», ведет к уменьшению степени кристалличности и к аморфизации веществ.

Механическая активация клонидина /584/ приводит к уширению рентгенографических рефлексов и уменьшению их интенсивности, что можно рассматривать как подтверждение частичной аморфизации. Такие же ситуации реализуются в случаях сульфата прастерона /580/, сульфамидов /585, 586/, фталазола /587/, сульфатиазола /588/, ацетилсалициловой кислоты /589/. Уширение рефлексов в дифрактограммах происходит в результате уменьшения размеров кристаллических частиц и разупорядочения структуры, связанного с нарушением системы водородных связей.

Основное практическое применение этого эффекта – увеличение растворимости труднорастворимых веществ, таких, как сульфамонетаксин, сульфален, сульфадимезин /590/, аспирин /591/. В некоторых случаях наблюдается прямая корреляция между количеством аморфной фазы и растворимостью препарата /592, 593/. Эффект солубилизации наиболее важен для твердых молекулярных веществ, используемых в качестве лекарств, поскольку их биодоступность в первую очередь зависит от растворимости.

Механическая модификация неорганических веществ используется в стоматологической практике. Обработка порошка кварца ведет к упрочнению включающих его композитных материалов /594/, состоящих из кера-

мической связки и абразивного наполнителя. Во время механической обработки имеют место процессы измельчения частиц связки и наполнителя и активное перемешивание. Размеры частиц связки уменьшаются до величин менее 1 мкм, керамический материал упрочняется до 150 кг/см², затраты времени на производство сокращаются до 15 мин /595/.

Полиморфные превращения органических веществ

Известно, что некоторые органические вещества – сульфаниламиды, барбитураты, сульфатиазолы, теofilлин, ацетат кортизона /580, 588/ – имеют несколько полиморфных модификаций. Полиморфное превращение этих веществ связано с разрывом одних водородных и ван-дер-ваальсовых связей и образованием других. Поскольку полиморфные модификации веществ могут сильно отличаться по своим физическим и химическим свойствам, механическая обработка – возможный экологически чистый путь формирования новых препаратов. Часто полиморфное превращение протекает через разупорядоченное кристаллическое состояние. Иногда новая кристаллическая фаза образуется из исходной, но становится аморфной при дальнейшем механическом воздействии.

В условиях обработки на высокоинтенсивных шаровых мельницах планетарного типа сульфатиазол /595–599/ и пироксикам /600/ образуют метастабильные полиморфы. Используя различные полиморфные модификации этих веществ, можно регулировать уровень биологической активности препаратов на их основе, время действия лекарства и его стабильность.

С технической точки зрения очень важны различия между полиморфными модификациями, которые сохраняются в растворе. Эффект сохранения некоторых молекулярных ассоциатов во время растворения и дальнейшей сольватации /601/ может лечь в основу новых методов изменения биологической активности лекарств.

Полимеры широко используются в технологии медицинских препаратов. Наблюдалась кристаллизация полимеров под действием механической обработки /602/. Макромолекулы распрямляются под действием механической нагрузки, что ведет к увеличению количества контактов между молекулами и к кристаллизации. Для кристаллического полиэтилена обнаружен конформационный переход из гексагональной в орторомбическую модификацию /602, 603/.

Рассматривались последствия механической обработки наиболее используемых связок и наполнителей лекарственных форм (метилцеллюлоза, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, крахмал, альгинат натрия, цеолиты, бентонит). Главным результатом было обнаружение возможности увеличения вязкости соответствующих растворов и дисперсий в 2–4 раза. Важно, что стабильность дисперсий после обработки их компонентов оставалась прежней. Таким путем можно свести количества вспомогательных материалов в составе лекарственной формы до минимума /604/.

Необходимо принимать во внимание возможность разрыва полимерных связей в результате механической обработки высокомолекулярного соединения. Образующиеся при распаде некоторых полимеров свободные радикалы реагируют с компонентами лекарства и изменяют их фармакологические свойства. С этой точки зрения, например, был исследован механический распад декстрина /605/.

Основные причины увеличения реакционной способности полимеров в результате механической обработки перечислены ниже:

- уменьшение размеров частиц и увеличение поверхностной энергии,
- образование свежей поверхности с некомпенсированными связями,
- уменьшение степени упорядочения кристаллической решетки полимера,
- механическое повреждение полимерных цепей и формирование свободных радикалов,
- появление в ходе обработки микроскопических областей с повышенной температурой,
- электронная эмиссия при разрушении.

Возможные технологические подходы, основанные на этих физических и химических явлениях, были рассмотрены для решения задачи изменения свойств поливинилхлорида и родственных материалов /606/.

Механическая обработка лекарственных веществ и смесей со вспомогательными веществами позволяет улучшить технологию изготовления таблетированных лекарственных форм. Активация в планетарной мельнице смесей, содержащих сухой растительный экстракт, молочный сахар, стеарат кальция, тальк и крахмал, позволяет получить таблетки с требуемой прочностью /607/.

Формирование механокомпозигов и поверхностных комплексов с участием органических веществ

Механическая обработка лекарственных веществ в смеси со вспомогательными компонентами – экологически чистый метод модификации медицинских препаратов. Технологические вопросы в этом случае – какое вещество должно быть использовано для достижения определенной цели, в каком количестве оно должно быть добавлено в смесь, какой интенсивности и длительности должна быть механическая обработка. Исследования показали, что в зависимости от этих параметров реализуются различные возможности.

В особых условиях механической обработки материалов с различающимися механическими свойствами могут получаться порошки композигов, состоящих из центральной частицы, окруженной верхним слоем. На основе использования механической обработки развита технология микрокапсулирования. Антигельминтное средство медамин с пролонгированным действием получается при нанесении полупроницаемого слоя на частицы активного вещества /608/.

В результате механической обработки смесей порошков после начального измельчения имеет место процесс агрегации микрочастиц. Формируются микрокомпозиты, состоящие из субмикронных частиц и имеющие очень развитый контакт между фазами. Частицы микрокомпозитов из некоторых веществ обладают уникальными свойствами. Например, композитные частицы из ацетилсалициловой кислоты и щелочи быстро растворяются в воде, образуя раствор лекарственного вещества /609, 610/. На основе этого подхода разрабатывается эффективный метод производства быстрорастворимых лекарств. Преимущества такого метода – низкие затраты на одностадийный технологический процесс, отсутствие потребления воды.

Фармакологическая активность механокомпозитов ацетилсалициловой кислоты и соды сравнивалась с активностью растворимых форм аспирина. Временные зависимости проникновения ацетилсалициловой кислоты в плазму крови кролика после орального введения механохимически произведенного медикамента и коммерческого растворимого аспирина близки друг к другу /611/. При использовании механохимической технологии в смесь легко может быть введен третий компонент – глюкоза, фруктоза, лимонная кислота – влияющий на скорость растворения и улучшающий потребительские свойства /612/.

Вещества различной природы могут служить матрицами или носителями. Например, плохо растворимое противовоспалительное лекарство ибупрофен может быть растворено благодаря реакции как с органическими, так и с неорганическими носителями /613/. Разработан метод получения некоторых лекарственных форм в высокоэффективных механических активаторах /614/. Например, механическая обработка сульфатаиозола с поливинилпирролидоном переводит кристаллическое вещество в аморфное состояние. Процесс сопровождается образованием водородных связей между молекулами сульфатаиозола и полимерной матрицей. Растворимость препарата меняется вместе с весовым содержанием полимера. Массовое соотношение полимера к лекарственному веществу, равное 1 : 3, дает наиболее высокую растворимость /615, 616/.

Когда лекарственный компонент механически обработанной смеси измельчается до молекулярного уровня, могут получаться так называемые привитые или поверхностные комплексы. Образуются водородные связи между карбонильными и аминогруппами лекарственного вещества и гидроксильными группами полимерного носителя. Привитые комплексы характеризуются более высокими растворимостью и скоростью растворения. Пример таких систем – салициловая кислота, клонидин, нозепам – целлюлоза /617, 618/. Хитин и хитозан также могут использоваться как носители в приготовлении твердых растворов лекарств /619/.

Предельная степень растворения вещества является параметром термодинамическим и не должна зависеть от степени дефектности его кристаллической решетки, по крайней мере, после достижения равновесия при

растворении. Поскольку в данном случае растворяется уже не само вещество, а его комплексы, появляется возможность увеличения растворимости лекарств. В результате обработки сульфатаиозола, смешанного с поливинилпирролидином, рефлексы порошковой рентгенограммы исчезают полностью. По-видимому, вещество распределяется по носителю /620/ и вступает с ним в химическое взаимодействие. Исследованы такие системы, как ибупрофен – полиэтиленгликоль /621/, ибупрофен и парацетамол с органическими и неорганическими носителями /622/. По скорости растворения эквимольная смесь ибупрофен – полиэтиленгликоль показывает наилучший результат по сравнению с образцами, полученными выдерживанием совместного расплава длительное время. Механическая обработка смеси парацетамол – микрокристаллическая целлюлоза обеспечивает существенное увеличение начальной скорости растворения.

Образование молекулярных комплексов лекарственных веществ с полимерами может приводить как к уменьшению, так и увеличению растворимости /623/, например, бензимидазола с микрокристаллической целлюлозой /624/ и другими полимерами. Механическая обработка низкомолекулярного алкалоида – гидробромида лаппаконитина с целлюлозой дает пролонгированную форму лекарства /625/.

Совместная механическая обработка может обеспечивать стабильность состава лекарственной формы. Механическая обработка чистого алкалоида ведет к реакции перегруппировки с формированием амида антраниловой кислоты /626/. Механическая обработка смесей с пектиновой кислотой сохраняет свойства алкалоида /627/. Разработан новый ветеринарный препарат в форме водного раствора комплекса иода с поливинилхлоридом и поливиниловым спиртом /628/.

Бензимидазол-2-метилкарбомат и его производные являются перспективными антигельминтиками, но имеют слишком низкую растворимость. Его совместная механическая обработка с натуральными и синтетическими полимерами (пектин и полиметакриловая кислота) /629/ ведет к частичной аморфизации. Имеет место взаимодействие аминогрупп активного вещества и $C=O$ и OH -групп полимеров /630/. Молекулярная масса полиметилметакриловой кислоты уменьшается с 8 000 до 820. Степень растворения этого препарата в условиях среды желудка – 90% /631/. Технология производства антигельминтных препаратов нового поколения разработана на основе полученных результатов. Изменение растворимости антигельминтных препаратов типа бензимидазола может быть обеспечено реакцией с проантоцианидинами растительного происхождения /632/.

Другое приложение механохимических реакций с полимерами – это иммобилизация лекарств. У некоторых антигельминтных, антихолинэстеразных, антиаритмических лекарств избыточная растворимость может быть понижена после механохимической реакции с полимерами синтетической и растительной природы /633/, например с пектином /634/.

Внедрение некоторых веществ в слоистые неорганические матрицы используется в технологии материалов с регулируемой скоростью выделения компонентов в воду. Механохимически приготовленный интеркалят гидроксида лития в оксиде алюминия /635/ может использоваться для получения психотропных литиевых препаратов с длительным действием /636/.

Микрокомпози́ты неорганических веществ и механические сплавы металлов также используются в медицинской практике. Порошки металлической меди и олова в ходе интенсивной механической обработки образуют сплавы. Порошки механических сплавов реагируют с жидкой ртутью с образованием пластичных амальгам /637/, кристаллизующихся в прочные компакты /638/. Амальгамы могут использоваться в стоматологии для пломбирования зубов. Методы механохимического получения /639, 640/ и составы металлических стоматологических материалов запатентованы /641/.

Механически приготовленные сплавы ниобия могут быть использованы при получении материалов для имплантации в человеческое тело /642/. Биокмпо́зитные материалы на основе никелида титана и ультрадисперсного оксида циркония перспективны для использования с той же целью /643/.

Другие органические и неорганические реакции

Примеры успешного применения механохимии демонстрировались при разработке растворимых форм витаминов E, A и K, при синтезе фосфорных эфиров тиамина. Очень высокая селективность выхода продукта наблюдалась в реакции замещенных гидразинов с глутаровым альдегидом при формировании гидразидов /644/.

В результате твердофазного механохимического процесса под действием сдвиговой механической деформации возможно формирование хитозанового и карбоксиметилового эфиров хитина и хитозана /645/, так же, как и карбоксиметилирование целлюлозы в шаровых мельницах и атриторах /646–648/.

При воздействии сдвиговой деформации на смеси твердых аминокислот происходит синтез полипептидов. В отличие от реакции в растворах и расплавах в механохимическом процессе преимущественно формируются линейные продукты, а не циклические соединения типа диацетопиперазина /649/.

Молекулярные комплексы глицирризиновой кислоты с нестероидными жаропонижающими лекарственными веществами – ацетилсалициловой кислотой и вольтареном (ортофеном) в мольных отношениях 1 : 1 и 2 : 1 образуются в результате двухминутной механической обработки в шаровой мельнице /650/. Комплексы этого типа обеспечивают перенос активных компонентов в живых организмах.

При обработке в планетарной мельнице галогенидов ароматических соединений, содержащих разные галогены, имеют место реакции обмена галогенами /651/.

Сообщалось о возможности окисления сложного имидазолина персульфатом калия и диоксидом свинца /652/.

Среди исследованных неорганических реакций – механохимический синтез гидроксиапатитов. Эти материалы, полученные в результате твердофазной реакции, близки по составу минеральной части человеческих костей и могут использоваться для изготовления зубных протезов, как биокерамические и биоактивные материалы для восстановления механических дефектов костей /653/. Механохимический синтез гидроксиапатитов проводится в многокомпонентных системах при интенсивной обработке в планетарной шаровой мельнице /654, 655/.

Комплексный гидроксикарбонат магния и алюминия получается механохимически по одностадийной технологии и используется как средство для прерывания похмельного синдрома. Обычный гидротермальный синтез в этой системе дает ядовитые побочные продукты и требует специальной дополнительной стадии очистки вещества /656/.

Изменение биологической активности

Изменение реакционной способности и биологической активности механически обработанных твердых веществ часто нельзя объяснить только изменением размера частиц. Например, площадь поверхности порошка сульфамометаксина /657/ увеличивается при обработке в 6 раз, тогда как скорость растворения лекарства увеличивается в 8,6 раза. Удивительно, что с коэффициентом 1,4 увеличивается и растворимость, с термодинамической точки зрения равновесная растворимость должна оставаться постоянной.

О причинах изменения биологической активности механически активированных лекарств известно очень мало. Поэтому в этой области особенно важны экспериментальные данные.

Число мышей, выздоровевших через 10 дней после введения механически активированного сульфамометаксина, вдвое выше, чем в контрольной группе.

Механическая активация противогрибкового лекарственного средства гризеофульвина с некоторыми носителями (картофельный крахмал, полиэтиленгликоль, хитозан) увеличивает растворимость и биодоступность вещества. Концентрация гризеофульвина в крови кроликов, получавших механически активированный препарат, повышается в 1,5 раза /658/.

Свойства алкалоидов растительного происхождения изменяются после механической обработки /659/.

Механическая активация может изменять каталитическую активность белковых ферментов. Необратимая механическая инактивация наблюдалась после обработки порошков некоторых протеаз, таких, как трипсин и субтилизин /660/. Некоторые данные указывают на конформационные изменения в молекуле белка как на причину эффекта.

Биологическое действие тималина (комплекс полипептидов с иммуномодулирующим действием) увеличивается при механической обработке.

Коэффициент увеличения зависит от дозы поглощенной механической энергии и изменяется в 8 раз /661/. Причины эффекта не ясны, возможно, что необратимые изменения в структуре тималина способствуют увеличению иммунного ответа. В любом случае эффект имеет большую практическую ценность.

Антиканцерогенный эффект антрациклинового антибиотика доксорубина может быть усилен механической активацией /662/. Обработка ведет к разупорядочению вторичной структуры антибиотика, связанной со взаимным расположением молекул, и к активации процессов с участием свободных радикалов, разрушающих раковые клетки /663/.

Глава 6. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ И УМЕНЬШЕНИЕ ОТХОДОВ В ПИЩЕВОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Использование механической обработки в пищевой промышленности основывается на физико-химических эффектах, общих для прикладной механохимии:

- активации твердых веществ вследствие разупорядочения и образования дефектов,
- ускорении диффузионно-затрудненных стадий процессов в твердой фазе,
- осуществлении твердофазных химических реакций непосредственно в ходе обработки.

В существенно меньшей степени используется эффект образования при механической обработке микрокомпозитных продуктов, обладающих высокой реакционной способностью.

Особенностью рассматриваемой области является широкое применение пульп, эмульсий, состоящих из твердой и жидкой фазы. В последнее время получила развитие теория механохимических процессов в таких смесях. Предполагается, что реальные смеси твердых и жидких фаз содержат включения газообразных фаз в виде пузырьков. При наложении на такой пузырек импульса давления происходит его сжатие и повышение температуры. Эффективность сжатия и совмещение в малых областях реакционного объема импульсов давления и температуры зависит от гидродинамического сопротивления среды и, в первую очередь, от соотношения объемов жидкой и твердой фаз. Теория позволяет обосновать создание так называемого «квазиавтоклавного» режима в малых областях смесей фаз, подвергаемых интенсивной механической обработке. Получают объяснение факты протекания при механической обработке реакций, требующих для своего осуществления высоких температур и давлений. Появляется возможность прогнозировать оптимальные отношения фаз в обрабатываемой среде /664/.

Существуют и альтернативные объяснения формирования «квазиавтоклавных режимов», например вследствие трения. Часть жидкости может находиться в закрытых объемах между шероховатыми поверхностями час-

тиц или мелющих тел и нагреваться за счет выделения тепла в зоне трения. Во всех случаях эффективность механического воздействия должна проходить через максимум при определенном отношении количеств жидкой и твердой фазы.

В пищевой промышленности и кормопроизводстве для механической обработки жидких смесей используются аппараты кавитационного типа. Обрабатываемая смесь попадает в них между быстровращающимися близкорасположенными элементами. При больших сдвиговых напряжениях и разрыве сплошной жидкости происходит образование и коллапс газовых пузырьков, сопровождающийся локальными напряжениями и повышением температуры.

Основными направлениями применения механической обработки и механохимии в технологии пищевых продуктов и кормов являются:

- измельчение сырья для интенсификации процессов переработки,
- разрушение клеточной структуры растительного и животного сырья для повышения доступности питательных веществ,
- повышение дефектности и реакционной способности твердых веществ,
- механохимические превращения целлюлозы, полисахаридов, биологически активных веществ,
- гомогенизация и повышение качества продуктов.

6.1. Измельчение сырья

Процессы помола сырья традиционно используются в пищевой промышленности. В последнее время в этой отрасли находят применение мельницы тонкого помола и механохимические активаторы, позволяющие обеспечить более глубокую переработку сельскохозяйственных продуктов. В высоконапряженных мельницах и активаторах измельчение органических материалов имеет особенности. В телах органического происхождения с высокомолекулярной структурой изменение скорости деформации приводит к существенному изменению механических свойств. Такие вещества при быстром воздействии не успевают деформироваться и ведут себя как хрупкие тела. Созданием соответствующих условий разрушения можно интенсифицировать процесс диспергирования, а также изменять активность поверхности получаемых частиц. Большую роль при разрушении растительного сырья играет содержание воды и скорость ее удаления из пор [665]. Возможно также, что нахождение воды в растительном сырье в замкнутых клеточных структурах играет ключевую роль в формировании «квазивавтоклавных» условий при механической обработке.

Наиболее разработана технология механохимической деструкции зерна в производстве спирта. Использование в технологии продукта с раз-

мерами частиц менее 250 мкм позволяет исключить операцию распаривания под давлением, снизить расход пара на 60%, осаживающих материалов на 50%, уменьшить накопление глицерина, увеличить выход спирта на 3% /666, 667/. Механически обработанное сырье легче поддается осаживанию /668/, аналогичный эффект наблюдается и при использовании крахмалистого сырья, ячменя, кукурузы /669/. Особенно эффективна механическая обработка концентрированных водно-зерновых смесей, количество отхода – барды – снижается на 50% и более /670/. Отмечается, что глубокое механическое измельчение сказывается не только на процессах на надмолекулярном уровне – гомогенизации крахмальных зерен, эффективном экстрагировании из них и растворении крахмала и клейковины зерна. Происходит распад и гидратация молекул крахмала (амилозы и аминопектина) и их полное растворение /671/. Интенсивное поглощение воды и набухание крахмала наблюдается при мокром помоле зерна в виброкавитационных мельницах конусного типа /672/.

В целом, способы гидродинамической обработки замеса позволяют использовать в производстве, помимо крахмала, белки, липиды, свободные сахара, органические кислоты, аминокислоты, витамины зерна и при этом экономить сырье, топливо, вспомогательные материалы. К значительному технологическому и экономическому эффекту приводит использование неуглеводных частей зерна. Гидродинамическая обработка позволяет сохранить ферменты сырья, более эффективно гидролизовать органические вещества зерна, экономить препараты при осаживании крахмала. Показано также, что жирные кислоты, образующиеся в результате гидролиза липидов, увеличивают кислотность среды, снижают расход серной кислоты и увеличивают скорость роста дрожжей /673, 674/.

При изготовлении пива использование механически обработанного ячменного солода с частицами 30 мкм позволяет интенсифицировать процесс в 1,8 раза и увеличить выход экстракта /675/. Существенным препятствием для более широкого применения механохимии в пищевой промышленности является отсутствие производительных методов разделения жидкой и твердой частей продукта.

6.2. Разрушение клеточной структуры и повышение биодоступности

В плодоперерабатывающей промышленности основными направлениями применения механохимии являются углубление степени переработки сырья и приготовление качественных адсорбентов для очистки готовых жидких пищевых продуктов.

Овощи, фрукты и ягоды – богатый источник не только углеводов, но и многих биологически активных веществ, антиоксидантов, стимуляторов

образования крови, иммуномодуляторов. Положительное действие этих продуктов обусловлено также содержащимися в них естественными сорбентами (целлюлоза, лигнин, пектин), минеральными веществами, витаминами. Большая часть биологически активных веществ находится в оболочках плодов и ягод, которые по существующим технологиям производства продуктов питания в биодоступную форму не переводятся. Современное измельчительное оборудование типа дезинтеграторов позволяет разрушить оболочки растительного сырья до частиц микронных размеров и обогатить продукт биологически активными веществами /676/.

В частности, при изготовлении вина обработка виноградного сусла приводит к увеличению абсолютного выхода качественного сусла /677/ и улучшению вследствие обогащения летучими компонентами специфических органолептических показателей /678/. Возможна механохимическая утилизация пищевых остатков производства вина /679/.

Освещение вина и плодово-ягодных соков может производиться прямым методом – путем механоимпульсного флотирования взвесей. При этом достигается повышение коэффициента осветления на 40–45%, увеличивается выход высококачественной фракции на 25%, снижается влажность флотируемого осадка /680, 681/.

Переведение основной части пектинов, аминокислот, витаминов, находящихся в несъедобных частях плодов, в усвояемую форму использовано при изготовлении безалкогольных напитков с плодовой мякотью /682/, пюреобразных плодовоовощных продуктов /683/, высокодисперсных паст и концентратов /684/.

Механическая обработка в водных смесях способствует резкому ускорению процессов извлечения растворимых компонентов из растительного сырья. Например, применение роторно-пульсационных аппаратов позволяет увеличить скорость экстракции и повысить выход экстрагируемых веществ при обработке плодово-ягодных культур (рябина, клюква) в производстве ликероводочных изделий /685/.

Особенно интересны варианты технологий, в которых решение проблемы выделения продукта удается совместить с необходимыми химическими превращениями. Высокая эффективность извлечения белков из сои при механической обработке в воде при температуре 68–75°C в присутствии бикарбоната натрия обеспечивает также селективную денатурацию вредных белковых примесей /686/.

Специальное гидродинамическое кавитационное оборудование роторного типа обеспечивает одновременно диспергирование, гидролиз и экстрагирование в одном аппарате. Таким образом, в частности, осуществляется получение пектина из различного сырья /687, 688/.

6.3. Повышение дефектности и реакционной способности компонентов

Реакционная способность целлюлозы и других полимерных углеводов изменяется в результате механической обработки. Кислотный гидролиз целлюлозы ускоряется как при предварительной активации целлюлозы, так и при механической обработке реагирующей водной смеси /689/.

Активация неорганических веществ широко используется для получения адсорбентов для очистки пищевых продуктов. В свеклосахарном производстве в качестве адсорбента используются механоактивированный карбонат кальция CaCO_3 и природный минерал – известняк. Его используют как на стадии предварительной очистки (дефекации), так и на стадии первого насыщения (сатурнации) сахаросодержащих растворов /690, 691/.

Механоактивированный известняк по адсорбционным свойствам не уступает синтетическому свежееосажденному карбонату кальция, а в некоторых условиях более эффективен /692/. Дискутируется вопрос о причине высокой активности такого известняка. Механическая обработка приводит к накоплению большого количества дефектов в кристаллах карбоната кальция. Более того, предполагается, что в результате обработки на поверхности известняка образуется слой активного основного карбоната кальция /693/. Непористая структура исходного минерала после измельчения превращается в пористую в результате слипания частиц в достаточно прочные вторичные агломераты /694/.

Для осветления используются также механохимически активированные неорганические адсорбенты алюмосиликатной природы, в частности бентонитовые глины в виде суспензий /695/.

Для очистки пищевых масел могут применяться глинистые минералы. Наиболее эффективен активированный монтмориллонит. Кроме удаления из масел окисных и перекисных соединений дисперсные алюмосиликаты активно поглощают радионуклиды и ионы тяжелых металлов /696/.

Дисперсные природные минералы могут использоваться не только как адсорбенты, но и ионообменные вещества. Наиболее перспективными из них являются минералы, содержащие в обменных позициях ионы калия и натрия. Замещение ими ионов кальция в свеклосахарных растворах приводит к умягчению и облегчает упаривание. Наибольшей обменной емкостью обладают вермикулит, глауконит, меньшей – монтмориллонит и сапонит /697/.

Качество пищевого сахарного песка зависит от кристаллизации кристаллов сахара из раствора. Для оптимального прохождения кристаллизации регулируют ее скорость путем введения известного количества мелких кристаллов. С помощью механохимических методов приготавливаются затравочные пасты, при этом обеспечивается оптимальная активность центров кристаллизации сахара в сиропе /698/.

6.4. Механохимические превращения целлюлозы, полисахаридов, биологически активных веществ

Возможность превращения полисахаридов в моносахариды, которые усваиваются организмами животных и человека, привлекает особое внимание как огромный резерв получения пищевых продуктов. Применение механохимических методов способствует решению этой глобальной проблемы. С точки зрения получения моносахаридов процесс механической обработки привлекателен, однако имеет существенные ограничения. Недостаточно высок энергетический выход реакции механохимического разрушения углеводного полимера. Разрушение цепи сопровождается побочной реакцией распада углеводных мономеров. Тем не менее выявлен ряд областей и технических приложений, в которых применение механохимических превращений является эффективным.

Механохимическая обработка некоторых видов растительного сырья в интенсивных аппаратах типа дезинтеграторов приводит к разрушению полимерных углеводов. При скорости вращения роторов 200 с^{-1} от 18 до 20% клетчатки (целлюлозы и гемицеллюлозы) превращается в глюкозу. Увеличение скорости вращения роторов со 100 до 300 с^{-1} уменьшает содержание целлюлозы в отходах лимонов в 3 раза, а в отходах апельсинов в 2,6 раза. 30% протопектина растительного сырья, составляющего основу пекто-целлюлозной оболочки клеток, превращается в растворимый пектин. Повышение скорости вращения ротора со 100 до 300 с^{-1} приводит к увеличению выхода растворимого пектина в 2,4 раза. Наличие в растворимых пектинах галактуроновой кислоты позволяет связывать в пищеварительном тракте ионы стронция, тяжелых металлов и выводить их из организма. Механоактивированные продукты питания поэтому используются в целях удаления радионуклидов из организма человека и животных /699/.

Процесс механической деструкции полисахаридов подтверждается снижением содержания полисахаридов в получаемых продуктах и повышением содержания низкомолекулярных веществ /700/. Пектин, подвергнутый интенсивной механической обработке, в растворе теряет свойства электролита, что также подтверждает его деструкцию /701/.

Таким образом, механохимическая технология позволяет углубить степень переработки плодовоовощного сырья. Результат оказывается возможным вследствие частичного разрушения структуры высокомолекулярных полисахаридов и увеличения выхода редуцируемых веществ на 6–24% /702/. В продуктах обработки плодовоовощного сырья наблюдается увеличение содержания других питательных веществ, в частности, органических кислот и каротина. К негативным последствиям применения механической обработки относится снижение концентрации нестойкого витамина С /703/.

Механохимические методы могут оказаться весьма перспективными в выделении водорастворимых компонентов растительного сырья, таких,

как пектины, из нетрадиционных источников – корзинок подсолнечника или коры хвойных пород деревьев. Механохимическая экстракция растительных красителей и других ценных компонентов, например природных заменителей сахара – подсластителей, может оказаться экономически выгодной /704/.

В состав большинства продуктов питания входит сахар – димер молекул глюкозы и фруктозы, легко усвояемый организмами человека и животных. В процессе механической обработки растительного сырья в присутствии органических кислот происходит деструкция сахарозы с образованием инвертного сахарного сиропа. В готовой продукции практически вся сахароза подвергнута превращению /705/. Инвертные сахарные сиропы широко используются в пищевой промышленности. Для инверсии сахара используются или дорогостоящий ферментный препарат, или лимонная кислота. Твердый сахар, подвергнутый механической обработке при скорости вращения ротора 300 с^{-1} , легко превращается в сироп в процессе кипячения и добавления 20% от нормы лимонной кислоты /706/.

Имеются сведения о механохимическом разрушении полимерных белковых молекул. Высокодисперсные продукты, полученные интенсивной механической обработкой растительного сырья с высоким содержанием белков, обладают повышенной концентрацией свободных аминокислот, из которых состоят белки. Такие продукты отличаются повышенной биологической ценностью белков /707/.

Биологически активные вещества (алкалоиды, гликозиды, дубильные вещества, эфирные масла, смолы, терпены, кумарины, сапонины, флавоноиды, фитонциды и другие) в растительном сырье могут находиться в связанном состоянии в виде сложных комплексов с полимерами. Разрушение комплексов в результате механической обработки переводит их в биодоступную форму /707/.

Параллельно с процессами превращения биологически активных веществ из связанных в свободные формы могут проходить процессы распада молекул тех же веществ. В случаях, когда механическое воздействие может привести к потере свойств биологического сырья и пищевых продуктов, например вследствие повышения температуры, используется криоизмельчение /708/. Такая обработка, в частности, позволяет сохранить нативные свойства белков /709/.

6.5. Гомогенизация и повышение качества пищевого сырья

Механическая гомогенизация и превращение в порошковые продукты отходов переработки фруктов и овощей резко увеличивают шансы их утилизации для питания человека. Однако успех применения сильно зависит от

местных экономических и технологических обстоятельств, решающим фактором является рыночная цена конечного продукта.

Отходы производства томатного сока составляют 10–20% перерабатываемого объема. После сушки и измельчения их можно использовать в приготовлении соусов, супов. Отходы прессования яблок (20–30%), лимонов и апельсинов содержат высокометилированный пектин, обладающий сильными желеобразующими свойствами. Порошки отходов применяются в производстве желе и мармелада. Цитрат кальция, входящий в состав отходов нейтрализации цитрусовой и ананасной пульпы, может быть использован в производстве лимонной кислоты. Ананасные корки содержат бромелин – фермент, способствующий усвоению белка. Его используют для приготовления хладостойкого пива, в качестве текстурирующей добавки при хлебопечении, для умягчения мяса.

Высокоинтенсивная механическая обработка многокомпонентных смесей является необходимым этапом изготовления эмульсий и суспензий. В настоящем обзоре отметим только, что высокоинтенсивное оборудование для механохимической обработки типа планетарных и вибрационных мельниц-активаторов может быть использовано и для гомогенизации смесей.

Для стабилизации эмульсий, загущения, повышения водоудерживающей способности в пищевой промышленности используется введение в состав продукта полиэлектролита, например натрий-карбоксиметилцеллюлозы. Активность этого вещества может быть повышена механической обработкой в условиях интенсивных ударных воздействий. Показано, что основной вклад в активацию эфиров целлюлозы типа карбоксиметилцеллюлозы вносит изменение надмолекулярной структуры полимера. Для активированных образцов характерно полное отсутствие глобулярной организации /710/.

Обработка в аппаратах ударного действия применяется при изготовлении высокодисперсной костной массы, добавка которой в колбасных изделиях достигает 20% /711/.

6.6. Кормопроизводство

Применение механохимии в этой области носит фрагментарный характер, однако может быть весьма перспективным. По-видимому, в производстве комбинированных кормов после механохимической обработки могут быть использованы многие плохоусвояемые, низкокачественные виды сырья. В частности, известно, что целлюлозосодержащее сырье – солома после механохимической обработки хорошо гидролизуются /712/. Механическая обработка является одним из наиболее эффективных методов интенсификации ферментативного гидролиза различного растительного сырья /713/.

Механохимические методы открывают новые перспективы в использовании синтетических азотсодержащих веществ вместо кормового белка. Мочевина представляет наибольший интерес среди небелковых азотистых соединений. Ее применение для кормления скота сдерживается быстрым гидролизом с образованием аммиака. Микрофлора преджелудков животных не успевает утилизировать быстро выделяющийся аммиак, и животное гибнет. Для эффективного использования мочевины следует создать условия для медленного выделения аммиака. Механическая обработка сухих смесей карбамида в интенсивных шаровых мельницах-активаторах приводит к образованию комплексов мочевины с полимерными цепочками целлюлозы и снижает скорость растворения /714/. Механическая обработка смесей мочевины с компонентами, содержащими декстрины (20–28%) и жиры (7–15%), в условиях сдвигового воздействия позволяет получить корма с очень низкими скоростями выделения мочевины /715/. Понижение скорости растворения в 12–13 раз увеличивает общее время перехода азотных соединений в раствор до единиц часов, что сравнимо со временем переработки природного азота животными /716/. По критериям отбора, исходящим из требования максимально допустимого нарушения внутренней среды организма животных при усвоении добавки, в частности изменения щелочности, выбраны оптимальные составы и условия механохимического получения кормовой добавки. Перспективность применения механохимических карбамидсодержащих добавок подтверждена испытаниями на животных /717/.

В качестве кормовой добавки могут использоваться гуминовые препараты, получаемые из бурого угля и торфа механохимическим методом /718/. Однако обычные препараты содержат полезную низкомолекулярную фульвиновую часть и вредную высокомолекулярную фракцию, блокирующие деятельность печени животных. Разработана механохимическая одностадийная технология получения специальных гуминовых препаратов из бурого угля. В результате обработки бурого угля с небольшим количеством щелочных реагентов образуется микрокомпозитный продукт, свойства которого отличаются от свойств гумата натрия, получаемого водной щелочной экстракцией. Микрокомпозитный продукт содержит уменьшенное в 10 раз количество щелочи. При его обработке водой в раствор выходят преимущественно низкомолекулярные фракции гуминовых соединений. Возможность снизить растворимость высокомолекулярных фракций позволяет повысить качество кормовой добавки. Сравнительные исследования эффективности использования микрокомпозитных малощелочных гуминовых препаратов показали, что снижение затрат корма на единицу продукции в птицеводстве составляет 15–17%, среденесуточный привес при откорме свиней увеличивается на 12–13%, при откорме телят – на 9–10% /719, 720/.

6.7. Биотехнология

Применение механохимической обработки в планетарных мельницах в приготовлении питательных сред для биосинтеза средств защиты растений, например битоксибациллина, обеспечивает повышение продуктивности биосинтеза на 20% /721/. В данном случае одним из компонентов питательной среды является рыбкостная мука, основу которой составляет гидрофосфат кальция. Как и в случае получения фосфорных удобрений из фосфоритных руд, механическая активация фосфатов приводит к увеличению скорости растворения и увеличению степени усвоения фосфорсодержащего сырья.

Эффективность биохимического превращения растительного сырья в питательные вещества изменяется в зависимости от механической обработки. Показано, что простое измельчение не влияет на скорость ферментативного гидролиза целлюлозы. Степень полимеризации также не оказывает существенного влияния на скорость гидролиза. Существует четкая корреляция между индексом кристалличности целлюлозы или степенью ее аморфизации и скоростью реакции гидролиза /722/. Разрушение кристаллической структуры целлюлозы, увеличение доступности полимерных цепочек для взаимодействия с ферментами приводит к увеличению скорости превращения различного целлюлозосодержащего сырья до 10 раз /723/.

Одной из основных задач биосинтеза является выделение продукта, особенно в том случае, если продукт содержится в составе клетки. Наряду с химическими и физическими методами разрушения клеток применяются механические методы. Кормовая ценность биомассы дрожжей увеличивается после механической обработки в аппаратах кавитационного типа на 20–30% /724/. Применение для разрушения клеток микроорганизмов вихревых мельниц также уменьшает затраты энергии и увеличивает выход продукта /725/.

Известно, что пищевой сахар усваивается организмом гораздо хуже мономера глюкозы. Для получения глюкозных сиропов из сахара используется фермент инвертазы. Инвертазной активностью обладают дрожжевые клетки. Исследовалась возможность максимального выделения инвертазы из клеток с помощью механохимической обработки в аппаратах различной конструкции. Показано, что с помощью механической обработки выделение инвертазы можно повысить в 7–10 раз /726/.

6.8. Переработка хитина и хитозана

Хитин – второй после целлюлозы по распространенности полисахарид в природе. Он содержится в панцирях ракообразных (25% хитина и 70%

карбоната кальция), в насекомых, в некоторых грибах, чешуе рыбы. Промышленная переработка рыбы, ракообразных, других морских продуктов связана с образованием больших количеств хитинсодержащих отходов. Утилизация этого ценного вторичного сырья могла бы существенно снизить экологическую нагрузку в районах интенсивной добычи и переработки морепродуктов.

В элементарном звене хитина у второго атома углерода заместитель не гидроксильная группа, как в целлюлозе, а ацетамидная. В результате дезацетилирования образуется хитозан, который растворяется в разбавленных органических кислотах. Хитозан химически легко перерабатывается и используется для изготовления мембран, сорбентов, ионообменных материалов.

Твердофазное дезацетилирование хитина с образованием хитозана осуществлено в условиях сдвигового воздействия на экструдерах. Степень превращения достигает 98%. Расход щелочи и воды по сравнению с традиционным суспензионным методом резко сокращается. На свойства образующегося хитозана (молекулярная масса, степень замещения, растворимость) влияют условия твердофазного получения: начальное соотношение хитина и щелочи, температура. Побочные реакции по сравнению с традиционным методом не обнаружены /727/. Дезацетилирование хитина и образование хитозана, карбоксиметилирование хитозана можно совместить в одной операции взаимодействия хитозана и твердой щелочи. Можно получать продукты, различающиеся степенью замещения по карбоксиметильным группам в интервале 0,4–1,4 /728/.

Хитозан взаимодействует с твердыми двухосновными органическими кислотами: щавелевой, малоновой, янтарной и стеариновой. Образуются соответствующие соли или ковалентные продукты присоединения. Степень превращения увеличивается с силой кислоты и не зависит ни от температуры плавления кислоты, ни от температуры проведения реакции /729, 730/. Выход продуктов ацилирования хитозана твердыми ангидридами дикарбоновых кислот определяется соотношением количеств реагентов и температурой и слабо зависит от химической активности ангидрида /731, 732/.

С точки зрения применения перспективным является механохимическое получение смесей хитозана с целлюлозой в присутствии фталевого, янтарного альдегидов и диэпоксида в качестве сшивающих агентов /733, 734/. Реакция идет по аминогруппам хитозана, образуется трехмерный каркас, внутри которого располагаются молекулы целлюлозы, частично связанные с молекулами сшивающих агентов. Пленки, полученные из таких смесей, обладают высокими деформационно-прочностными и сорбционными характеристиками /735, 736/.

Большая часть механохимических работ по хитину и хитозану выполнена с применением оборудования экструзионного типа, однако аналогич-

ные результаты могут быть получены при использовании механических активаторов ударного действия – шаровых мельниц /737/.

6.9. Легкая промышленность

В легкой промышленности механохимические методы чаще всего используются для приготовления пигментов и красок различного назначения /738/. Синтез некоторых оксалатных пигментов может производиться без участия растворителя прямым взаимодействием твердой щавелевой кислоты с гидроксидами или солями металлов /739/.

Перед использованием в технологии крашения в текстильной промышленности органические красители, такие, как линейный трансхимакиридон, бордо антрахиноновый, голубой фталоцианиновый, подвергаются активации – обработке растворителями и минеральными солями. Предполагается, что при этом происходят полиморфные превращения красителя. Активация в условиях механохимической обработки ускоряет процесс, в 2–3 раза уменьшает количество используемых минеральных солей и сбрасываемых по технологии стоков /740/. Применение механохимии для получения активированных растворов и эмульсий для полиграфии, в частности для изготовления черной газетной краски высокой печати /741/, позволяет уменьшить расход воды и сократить сброс водно-керосиновых смесей /742/.

Механохимические процессы взаимодействия органических веществ в отсутствие растворителя используются в технологии производства искусственной кожи для получения комплексов поливинилхлорида с дикетонами металлов /743/, в изготовлении материалов подошв в обувной промышленности – для модифицирования полимеров добавками хлорида алюминия /744/. Модификаторы для резин можно синтезировать прямым взаимодействием уротропина и резорцина /745/. Отходы поливинилхлорида перерабатываются в порошковый продукт с помощью упругодеформационного диспергирования /746/, из термопластов получают клеевые порошки /747/.

Переработка отходов белковой природы, например отходов натурального шелка, путем механохимического взаимодействия с кристаллогидратами солей некоторых металлов позволяет получать материал с волокнообразующими свойствами, содержащий более 40% фиброина /748/.

Глава 7. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И НЕФТЕДОБЫЧЕ

Производство строительных материалов – традиционная для механохимии область. Первое крупномасштабное использование механохимических методов связано с производством силикатного бетона – силикальцита /749/. Механической активацией кремнезема практически полностью обусловлен синтез в силикатном бетоне гидросиликатов кальция. Экологические аспекты проблемы наиболее выражены в циклах работ, посвященных получению цементного клинкера механохимическим безобжиговым методом /750/ и вяжущих для строительных материалов из золы бурых углей /751–753/. Только при производстве 1 т цемента в атмосферу выделяется от 0,5 до 1 т диоксида углерода – основного виновника создания на планете парникового эффекта /754/. Уменьшение этого количества за счет использования вместо цемента других дисперсных материалов поможет снизить остроту проблемы.

7.1. Использование вторичных минеральных ресурсов в производстве цемента

В отвалах тепловых электростанций России накоплено более 1,5 млрд т золошлаковых отходов, общая площадь отвалов достигла 20 тыс. км². От сжигания твердого топлива образуется 50 млн т золошлаковых отходов, а перерабатывается 4 млн т. Использование для получения строительных материалов щелочных и кислых золошлаковых отходов позволяет существенно улучшить экологию промышленных районов и уменьшить индустриальные энергозатраты.

Свойство цемента при добавлении воды гидратироваться и образовывать цементный камень определяется наличием в его составе силикатов, а также алюминатов и ферритов кальция. Основной проблемой в разработке бесцементных бетонов из вторичных минеральных ресурсов является избыток свободного оксида кальция, содержание которого в золе изменяется в пределах 5–25%. Для того, чтобы связать избыточный оксид кальция, в состав цемента и бетона должны быть введены компоненты, содержащие

избыток оксида кремния – шлаковый песок тепловых электростанций, микрокремнезем ферросплавных заводов. Из таких смесей получают легкие бетоны, в качестве пенообразующей добавки используется алкилсульфат натрия /755/.

Разработана мецанохимическая технология получения из вторичных минеральных ресурсов композиционных огнестойких бетонов и масс. Установлена возможность организации производства бещементных мелкозернистых кремнеземистых бетонов из отходов производства: шламовых кварцитов, технического жидкого стекла в качестве связки, получаемого путем прямого растворения ферросплавной пыли – отхода ферросплавного производства, феррохромового самораспадающегося шлака в качестве отвердителя жидкого стекла. В составах бетонов исключено применение экологически проблемных и энергоемких в производстве цемента, жидкого стекла. Получаемая мецанохимически связка превосходит по огнестойкости жидкое стекло на 200 – 300 °С. Окупаемость капиталовложений – 2–3 года, среднегодовая рентабельность – 43% /756, 757/.

Разработаны новые виды огнеупорных композиционных материалов для футеровки желобов доменных печей и тепловых агрегатов вместо материалов из канцерогенных компонентов. Составы содержат вместо них вторичные минеральные ресурсы /758, 759/. Достигаются следующие характеристики: показатель огнеупорности – до 1 800 °С, термостойкости – до 46 смен при 800 °С, шлако- и чугуностойкости – пропитка чугуном отсутствует, пропитка шлаком незначительна, усадка менее 0,2%. Срок службы материала увеличивается в 4–5 раз /760–762/.

Существенный экологический эффект достигается при повышении качества цемента, в частности лежалого, механической активацией /763, 764/, использовании шлаков в цементном клинкере для получения шлакопортландцемента /765/. Марочность цемента может быть увеличена в 1,5–5 раз, в случае использования доменных, литейных либо печных шлаков одну часть цемента можно смешивать с 3–5 частями шлака без снижения марочности /766/.

Значительно увеличить содержание песка или других неактивных наполнителей и одновременно избежать уменьшения марочности можно за счет плакирования частиц наполнителя цементом. При такой обработке поверхность неактивной частицы покрывается тонким слоем мелких частиц цемента. Повышение марочности при плакировании и при дополнительном измельчении достигается за счет повышения дисперсности вяжущего и его активации. Активация также обеспечивает усиление взаимодействия частиц нейтрального наполнителя и цемента за счет аутогезионного взаимодействия /766/.

Механическая активация отходов добычи сырья, отходов энергетики и металлургии, грунтов, использованных строительных материалов и одновременное удаление крупной фракции позволяет получать высококачест-

венные строительные материалы. Качество и стабильность свойств материалов достигается добавками цемента, подходящих по составу зол и хорошей гомогенизацией смеси. На основе вяжущих такого сорта может изготавливаться бетон невысоких марок, подходящий для малоэтажного строительства. Для использования пригодна зола с содержанием оксида кальция от 5 до 15%, например, зола сжигания бурых углей. Полученный строительный камень имеет прочность 5–30 МПа. Добавка 15% цемента поднимает нижнюю границу прочности до 15 МПа. Прочность бетона на основе буроугольной золы с содержанием 25–30% цемента в вяжущей смеси будет такой же, как и при использовании только портландцемента М 400 /767, 768/.

Считается, что методы механохимии позволяют вторично использовать наиболее трудно поддающиеся вторичной переработке материалы. Массовое строительство в современных условиях связано со сносом старых зданий. Можно рассчитывать на производство вяжущих из материалов выходящих из строя объектов без дополнительной добычи новых сырьевых материалов. Механохимические технологии не имеют токсичных отходов, энергия расходуется только для процессов разрушения и перемешивания, появляется возможность снизить энергоемкость производства /767, 768/. Разработано общее термодинамическое обоснование подхода, который можно использовать для определения возможности использования синтеза вяжущих материалов из отходов различных производств /769/.

Отходы горнорудного производства, например железистых кварцитов, могут применяться в приготовлении бетона /770/. При этом не только достигается природоохранный эффект, но и возрастает качество бетона, прочность увеличивается на 15%. Отходы горнорудного производства можно использовать на месте их образования для приготовления твердеющих закладок выработанных подземных пустот /771/.

Механохимическая обработка извести и кварцевых отходов горнорудных предприятий обеспечивает повышение прочности силикатного кирпича на 90% /772/. Активация золокерамического компонента на планетарной мельнице увеличивает прочность глиняного кирпича, зологрунтовое соотношение при этом достигает 25/75 /773/. В традиционном массовом обжиге кирпича механическая обработка применяется мало. Однако ее использование может быть выгодным. В приготовлении смеси обеспечивается высокая однородность массы, активируются вяжущие составляющие массы. Обработка может проводиться при влажности, необходимой для обжига, поэтому значительно сокращаются энергозатраты на сушку массы. За счет активации уменьшаются температура и продолжительность обжига. Особо перспективным может оказаться тот факт, что высокая дисперсность составляющих массы, однородность и гомогенность приводят к повышению прочности изделий и стабилизации коэффициента усадки. Появляется возможность производить керамические изде-

лия с допусками, характерными для машиностроения, и на этой основе сформировать технологический рынок в строительстве /766/.

В обжиговом производстве разработана технология глазурирования поверхности кирпича, черепицы, и в необходимых случаях можно обеспечить высокие отделочные свойства и стойкость керамических материалов к атмосферным воздействиям. Фритта для глазури разных цветов готовится из стеклоотходов, а пигментами могут выступать промышленные отходы /766/.

В современных сухих строительных смесях механохимические продукты используются для получения порошковых полимерных материалов /774/, в том числе из волокнистой карбоксиметилцеллюлозы /775/. Формирование в результате механической обработки композитных порошков, частицы которых покрыты тонким слоем материала с ценными свойствами, позволяет получать оболочковые цветные активированные цементы с высокими эксплуатационными и архитектурно-художественными свойствами /776/. Оболочковые пигменты в лакокрасочных материалах представляют собой тонкие слои пигмента-цветоносителя на поверхности микронизованных частиц кристаллического наполнителя (кальцит, барит, тальк). В связи с отсутствием жидких отходов, газовых выбросов и использованием эффективного технологического оборудования пылеплотного исполнения технология получения оболочковых пигментов с использованием механической обработки является экономичной и экологически безопасной /777, 778/.

Получение в результате механохимических превращений силикатных вяжущих из отходов металлургических производств открывает возможности получения экологически чистых материалов с наполнителями из различных видов отходов, включая растительные отходы /779, 780/. Некоторые общие вопросы и примеры применения механохимии для производства вяжущих из вторичных материалов представлены в работах /781, 782/.

7.2. Вторичные материалы в строительных целях

Проблемными для переработки отходами до настоящего времени остаются использованные автомобильные шины и пластиковая тара. Порошки, полученные измельчением шин в дезинтеграторах или при низкотемпературном измельчении, применяются для изготовления некоторых строительных материалов. Резиновая крошка вводится в состав смеси при механохимическом изготовлении асфальтобетона /783/. Механическая обработка смеси полиэтилена, полиэтилентерефталата с различными наполнителями в вибрационных центробежных мельницах позволяет получить порошковый продукт, из которого формируются, например, кровельные листовые материалы с высокой влагуостойчивостью и прочностью. Композитные материалы содержат до 90 масс. % минеральных и древесных наполните-

лей при получении изделий прессованием и 65–75% наполнителей при использовании литья, экструзии или каландрирования /784, 785/. Сухой остаток шлама шлифования экранов кинескопов перлитом можно использовать для изготовления вспененных теплоизоляционных масс /786/.

Элементарная сера – отход нефтегазовых предприятий и цветной металлургии – с помощью механохимических методов активируется для взаимодействия с водными растворами гидроксида кальция и переводится в растворимые формы. На основе водного раствора полисульфида кальция разработаны композиции для поверхностной и объемной гидрофобизации строительных материалов – бетона, силикатного и керамического кирпича, газобетона, шифера /787/. Сера в составе полисульфидов легко проникает в поры материалов на глубину 5–7 мм. При высыхании в порах образуется дисперсный, химически стойкий слой элементарной серы. Водопоглощение материалов в условиях дождей или при полном погружении в воду уменьшается в десять раз. Гидрофобизация эффективна для защиты бетонных, кирпичных конструкций, подвергаемых атмосферным воздействиям – влагой, знакопеременными температурами, солнечной радиацией, биохимической деструкцией /788, 789/.

Механохимические методы используются для переработки утилизируемой электронной техники и отходов, содержащих пластики и металлы /790/. Одним из источников загрязнения окружающей среды диоксином является сжигание остатков печатных плат радиоэлектронной аппаратуры и других стеклопластиков. Механохимическая технология и современное оборудование позволяют наладить переработку отходов стеклопластиков в строительные материалы: декоративные плиты и панели для ограждения, внутренние двери, стеновые блоки для тепло- и звукоизоляции, мягкую кровлю, стеклочерепицу /791, 792/. Есть опыт работы специализированного регионального центра по переработке отходов стеклопластиков /793/.

7.3. Материалы для нефтегазовых скважин

В строительстве, ремонте и эксплуатации нефтяных и газовых скважин используются разнообразные материалы, по составу аналогичные строительным смесям. Разнообразие условий в пластах – по давлению, температуре, неравномерности строения, наличию агрессивных компонентов в пластовом флюиде – требуют применения материалов с различными свойствами. Буровые растворы и тампонажные смеси получают из порошкообразных материалов, технология которых может быть в некоторых случаях существенно улучшена за счет применения механохимии и использования в составах отходов различных производств.

Ферротитановые шлаки и шлаки рафинирования феррохрома используются как вяжущая основа утяжеленных цементов, работающих при вы-

соких температурах. Обработанный синтетический шлак сталеплавильного производства обладает хорошо выраженными вяжущими свойствами алюминатного типа твердения и может быть вяжущей основой утяжеленного цемента с расширяющими свойствами в широком интервале температур. Свинцовые шлаки проявляют гидравлическую активность при температурах свыше 120°C. Добавка щелочных активаторов понижает температуру проявления вяжущих свойств до 50°C. Неактивированные никелевые шлаки начинают проявлять вяжущие свойства при 100°C, механическая активация снижает эту температуру до 70°C /794/.

Активация в дезинтеграторе оказывает специфическое влияние на основные технические характеристики – водопотребность и растекаемость тампонажных смесей. Тампонажные смеси с добавкой промышленных отходов, обработанных в дезинтеграторе при частоте вращения ротора 18 000 об/мин, обеспечивают растекаемость 180 мм по конусу по сравнению со 190 мм при использовании портландцемента /795/.

Составы, содержащие ферротитановые шлаки, шлаки рафинирования феррохрома и добавку жидкого стекла, по свойствам близки к высокоглиноземистому цементу и характеризуются большой стойкостью в сульфатных, магнезиальных и сероводородных средах. Получаемый камень имеет высокую плотность, непроницаемость и прочность, рекомендован для использования в скважинах с температурой до 200°C. Повышение термостойкости до 350°C достигается дополнительным введением в состав хвостов обогащения медно-молибденовых руд.

Надежность герметичности тампонируемых скважин определяется способностью утяжеленных цементов к расширению в ранние сроки твердения. В качестве расширяющей добавки, обеспечивающей необходимую плотность, водопотребность и кинетику расширения, используется хроматный шлак – отход производства хромовых солей, содержащий в своем составе оксид магния. Введение расширяющей добавки увеличивает силу сцепления цементного камня с поверхностью породы в 11 раз по сравнению с исходными образцами, в 4 раза по сравнению с добавкой синтетического магнезита /796/.

Для получения облегченных тампонажных растворов используются цементно-золяные и цементно-золяношлаковые композиции. Оптимальные условия механической обработки обеспечивают повышение растекаемости раствора на 15–20%, уменьшение водоотделения, увеличение прочности камня на изгиб на 60%. В состав механохимически получаемых специальных тампонажных материалов, стойких к воздействию сероводорода, входят отходы, образующиеся в различных технологических процессах. Список успешно опробованных компонентов включает отходы производства керамзита, рафинирования феррохрома, сухой сепарации фосфоритных руд, золу тепловых станций, ферротитановый шлак, запечную пыль, пиритные огарки, резиновую крошку. Самую высокую устойчивость к се-

роводороду показали смеси ферротитановый шлак – цемент 85 : 15 и цемент – отход сухой сепарации фосфоритных руд 60 : 40 /797/.

На основе ферросплавных шлаков, хвостов обогащения медномолибденовых руд, хроматного шлака созданы бесклинкерные тампонажные цементы /798, 799/. Отходы целлюлозно-бумажного производства – лигнины – входят в состав дисперсно-армированных тампонажных композиций /800, 801/, получаемых механической обработкой смесей исходных компонентов. Высокопроникающие цементные тампонажные растворы используются для укрепления грунтов и водоподавления, что необходимо при проходке туннелей и шахтных стволов, сооружении зданий на подвижных грунтах, укреплении старых зданий и архитектурных памятников. В мегаполисах тампонажные растворы применяются при прокладке линий метрополитенов и укреплении зданий. Поскольку механохимические тампонажные материалы и технологии позволяют решить возникающие при этом экологические проблемы, укрепление фундаментов производится без отселения жильцов /802/.

Механохимическая активации буровых растворов позволяет наладить безотходную технологию промывки нефтяных и газовых скважин /803/. Утилизация сточных водонефтяных эмульсий может эффективно проводиться с помощью механической активации /804/.

7.4. Силикатные гелеобразующие материалы

Гели кремниевой кислоты используются в нефтедобывающей промышленности в больших объемах для тампонирования скважин и увеличения нефтеотдачи. Составы для этих целей получают непосредственно в промысловых условиях при растворении силикат-глыбы – технической формы силиката натрия. Ее высокая стоимость, трудности при растворении и транспортные затраты на доставку (часто в труднодоступные места) сказываются на себестоимости добываемой нефти. В связи с этим весьма привлекательны экологически чистые, экономически эффективные твердофазные механохимические технологии силикатных гелей, хорошо зарекомендовавшие себя в процессах переработки минерального сырья и некоторых других отраслях хозяйства. Механохимический подход с использованием дешевого природного сырья, отходов промышленности и сельского хозяйства предлагается применить для производства гелеобразующих материалов в непосредственной близости от нефтяных промыслов.

Исходными материалами для получения силикатных растворов и гелей может служить кремнеземсодержащее сырье различного происхождения: речной кварцсодержащий песок, промышленные отходы аморфного кварца, бытовые и строительные отходы стекла, биогенный аморфный кремне-

зем. Основной химической проблемой является повышение растворимости кремнезема из сырья различного происхождения.

Растворимость песка в воде ничтожно мала. Например, растворимость кремнезема в воде – до 0,01%, скорость растворения составляет около $4 \cdot 10^{-8}$ г/см³·ч /805/. Интенсивная механическая обработка песка позволяет ввести дефекты в его кристаллическую структуру, перевести до 3% вещества в аморфную фазу, увеличить скорость растворения кварца /806/ и использовать растворимую аморфную часть для получения гелей /807/. К сожалению, более высокие степени аморфизации достижимы в настоящее время только на лабораторном механохимическом оборудовании и в широких масштабах не используются. Частично проблему удастся решить не только за счет использования в гелеобразовании растворимой части кремнезема, но и за счет повышения активности поверхностных центров на мелкодисперсном кварце /808/. Получаемые гели включают мелкодисперсные частицы кварца. В некоторых случаях их присутствие может быть использовано с дополнительным эффектом, например, для направленного изменения структуры микротрещин в породах. Испытания в производственных условиях показали работоспособность такого подхода для повышения нефтотдачи.

Основные исследованные источники аморфного кварца – отходы химических производств и нефтепереработки. Силикагель и отработанный цеолитсодержащий катализатор крекинга цеокар представляют собой рентгеноаморфные вещества, растворимость которых в щелочи зависит от предварительной механической обработки. Зависимость растворимости от времени обработки в современных механохимических мельницах-активаторах проточного типа характеризуется максимумом при длительности процесса 1–2 мин. Повышение растворимости исследованных аморфных материалов связывают с деформацией связей кремний-кислород-кремний, понижением энергии связей со 120 до 80 ккал/моль, накоплением оборванных связей в виде радикалов. Снижение растворимости при более длительной обработке вызвано уменьшением площади поверхности с 300 до 100 м²/г в течение 4 мин обработки /809/.

Цеолиты составов $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ становятся преимущественно аморфными в течение 3 мин обработки. Растворимость аморфизованных цеолитов в 5% растворе едкого натра при 70°C после активации возрастает более чем в 2 раза, однако концентрация получаемого раствора по кремнию не превышает 1%.

Применение других известных источников аморфного кремнезема минерального происхождения также может оказаться перспективным. Бытовые и строительные отходы стекла, стеклянный бой представляют собой аморфный кремнезем, содержащий 12–17% оксида натрия. Эти два фактора определяют его хорошую растворимость в водной щелочи после механической активации. Материалы на основе механически активированного

стекла обладают термопластическими свойствами, активированное стекло может служить добавкой к труднорастворимым в щелочи алюмосиликатам для получения на их основе гелеобразующих композиций. Использование стеклобоя позволяет решить актуальную экологическую задачу снижения интенсивности загрязнения северных и удаленных территорий /809/.

Достоинством механической активации минеральных и стеклообразных источников кремнезема является получение дисперсных материалов с контролируемым средним размером частиц, а при необходимости – и с заданным распределением частиц по размерам. Например, в гелевой композиции, испытанной на Средне-Асомкинском месторождении, средний размер частиц составил 2 мкм /810/. Зная распределение пор по размерам, определенное по натурным кернам /811/, можно готовить гелевую композицию с оптимальным распределением частиц по размеру, что может значительно увеличить эффект селективности водоизоляционных работ.

7.5. Комбинированные органо-неорганические гелеобразующие материалы

В нефтедобыче используются гелевые системы, которые должны обладать различными механическими и химическими свойствами. Известно, что силикагели обладают упругими свойствами, но после превышения предела упругости становятся маловязкими дисперсными системами. Растворы карбоксиметилцеллюлозы натрия (Na-КМЦ), напротив, не имеют упругих свойств и сохраняют свою вязкость в широком интервале скоростей деформации.

На основе Na-КМЦ и силиката натрия были получены смешанные гели, которые проявляли новые реологические свойства, отсутствующие у гелей, полученных на основе индивидуальных соединений: при начальных деформациях они проявляли упругие свойства, при больших скоростях сохраняли вязкость. Обнаружено также необычное температурное свойство таких гелей. Вязкость растворов Na-КМЦ уменьшается при увеличении температуры. Вязкость растворов на основе смешанного органо-неорганического полимера, напротив, увеличивается при увеличении температуры.

Получать подобные системы из дешевого растительного сырья можно с использованием механохимических технологий. Сырьем для таких смешанных полимеров является рисовая шелуха, рациональное использование которой является актуальной проблемой не только в странах Юго-Восточной Азии, но и на юге России. Рисовая шелуха содержит 17–22 масс. % аморфного кремнезема и может являться сырьем для получения по механохимической технологии силиката натрия. С другой стороны, рисовая шелуха содержит до 34 масс. % целлюлозы, из которой также по механохимической технологии можно получать карбоксиметилцеллюлозу.

Биогенный кремнезем представлен в растениях в виде композита, состоящего из матрицы аморфного кремнезема, упрочненной целлюлозными волокнами /812/. Зола от сжигания отходов производства риса представляет собой кремнезем с чистотой не менее 98%. По сравнению с кремнеземом минерального происхождения зола обеднена тяжелыми металлами и широко используется в настоящее время в качестве сырья для производства микроэлектронного кремния. Для получения комбинированного органо-неорганического материала необходима химическая трансформация двух компонентов сырья в гелеобразующие вещества – целлюлозы и диоксида кремния.

Определены условия проведения механохимического процесса переработки рисовой шелухи и последующих химических реакций, при которых получается раствор Na-КМЦ и силиката натрия. Гели, полученные на основе такого раствора, обладают упругими свойствами, характерными для силикагелей, и сохраняют вязкие свойства при увеличении скорости деформации, что характерно для растворов Na-КМЦ.

Результаты механической активации растительного композитного сырья показывают, что аморфный кремний в его составе активируется более эффективно, чем в фазе чистого аморфного кремнезема. Если аморфный кремнезем начинает кристаллизоваться после 1–2 мин механической обработки, кремнезем в составе композита увеличивает степень аморфизации при более длительной обработке. Степень аморфизации другого основного компонента композита – целлюлозы – при обработке также возрастает по сравнению с обработкой чистой целлюлозы. Эффект может быть использован для повышения реакционной способности целлюлозы в процессах получения гелеобразующих компонентов органической природы, таких, как карбоксиметилцеллюлоза.

Создание новых технологий получения комбинированных органо-неорганических гелеобразующих материалов открывает новые экологические и технические возможности в материаловедении для нефтехимии /813/.

7.6. Гелеобразующие материалы из растительного сырья

Для разработки новых гелеобразующих составов актуальной является проблема превращения растительной биомассы в ценные продукты без разделения ее на отдельные компоненты, в частности без предварительного выделения целлюлозной части. Многообразие источников твердых целлюлозосодержащих материалов (макулатурная бумага, солома, рисовая шелуха, отходы древесины, отходы подсолнечника и хлопка и множество других) делает перспективным использование их механохимической модификации. В частности, рисовая шелуха может быть переработана в ряд гелеобразующих материалов растворением в так называемых координирующих

растворителях типа хлорида цинка или карбоксиметилированием целлюлозных компонентов шелухи. Исследования вязкости растворов, полученных на основе этих материалов, показали перспективность их использования в составе композиций для увеличения нефтеотдачи. Взаимодействие целлюлозы механохимически активированной рисовой шелухи с растворами хлорида цинка и лития различной щелочности может использоваться для получения гелей, устойчивых до 70°C /814, 815/.

Получение карбоксиметилцеллюлозы из целлюлозы в составе соломы злаков может быть осуществлено в результате механической обработки смеси порошков монохлорацетата натрия и соломы. На первой стадии формируется механокомпозит – гетерогенная смесь из микрочастиц монохлорацетата натрия и сырья, обладающая по сравнению с простой механической смесью развитой поверхностью контакта составляющих частиц и характеризующаяся повышенной реакционной способностью. Обычно лимитирующая скорость синтеза диффузии хлорацетата к полимерным молекулам целлюлозы оказывается облегченной. Добавление небольшого количества концентрированного раствора щелочи к механокомпозиту приводит к быстрой реакции карбоксиметилирования и образованию растворимого продукта. Полученный продукт содержит до 40% растворимой карбоксиметилцеллюлозы и может быть использован в составе буровых растворов /816, 817/.

Получение гелеобразующих продуктов на основе кислых полисахаридов – пектинов существенно облегчается при использовании механохимического разрушения связей между молекулами пектина и другими компонентами сырья. На основе пектинов отходов подсолнечника получены экологически чистые гелеобразующие компоненты, время жизни которых в пласте может регулироваться в широких пределах /818/.

Растительное сырье используется в нефтяной промышленности не только для получения гелеобразующих составов. Применение растительного сырья может оказаться весьма перспективным при механохимическом получении комплексных препаратов для удаления нефтяных загрязнений, в которых компоненты растительного сырья обеспечивают несколько функций – адсорбцию нефтепродукта /819/, дополнительное углеводное питание для нефтеокисляющих микроорганизмов /820/ и регулирование скорости их роста. В настоящее время проводятся изыскания составов для регулирования скорости роста биомассы как специальных штаммов нефтеокисляющих бактерий, так и пластовой микрофлоры. Регулируемый рост пластовой микрофлоры и газовыделения, сопровождающего процесс размножения микроорганизмов, используется для повышения пластового давления и, соответственно, нефтеотдачи.

В качестве регуляторов скорости размножения микроорганизмов могут использоваться биологически активные вещества, выделяемые с помощью механохимических технологий из торфа и растительного сырья, в

частности из отходов лесопереработки. Повышение выхода растворимых гуминовых веществ из торфов достигается проведением реакции образования гуматов в результате твердофазного гидролиза гуминового вещества с образованием гуминовых кислот и нейтрализации гуминовых кислот щелочами. Изменением условий проведения механохимических превращений возможно получение из торфа продуктов с регулируемым содержанием основных компонентов – водорастворимых веществ, гуматов, полисахаридов. Механохимические реакции сложных высокомолекулярных молекул природных объектов, нейтрализации тритерпеновых кислот, образования растворимых комплексов стероидов с углеводами лежат в основе механохимических технологий, которые позволяют выделять регуляторы роста микроорганизмов из отходов лесной и пищевой промышленности /821/.

Механохимический метод также используется в нефтяной области для приготовления неорганических сорбентов нефти /822/, твердофазных комбинированных пенных систем для промывки скважин в условиях проявления сероводорода /823/.

Таким образом, использование преимуществ механохимических технологий позволяет получить ряд экологически чистых реагентов для нефтедобычи и повышения нефтеотдачи из доступного биовозобновляемого сырья.

Глава 8. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЯ И УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Угли имеют растительное происхождение и по степени эволюционных превращений располагаются в ряду торф – бурые угли – каменные угли – антрациты. На торфяной стадии метаморфизма образуются гумусовые вещества. Далее молекулярные образования, содержащие ароматический углерод, в том числе в составе гуминовых кислот, растворимые в щелочах, превращаются в нерастворимые полимерные вещества бурых углей. В составе бурых углей, в отличие от каменных, сохраняются гуминовые вещества, часть которых, растворимую в щелочном водном растворе и осаждаемую минеральными кислотами, принято называть гуминовыми кислотами бурых углей. В ряду гуминовых кислот, выделенных из торфа и бурых углей возрастающей зрелости, повышается содержание углерода. На буроугольной стадии практически заканчивается формирование полимерного угольного вещества.

Концентрация кислотных функциональных групп снижается с ростом степени превращения торфа и угля. Гидрофобность конденсированного ароматического ядра гуминовых кислот определяет их нерастворимость в воде. Функциональные кислородсодержащие боковые группы благодаря гидрофильности способны обеспечить переход в водный щелочной раствор части гуминовых кислот. В угле гуминовые кислоты находятся преимущественно в ионной форме и связаны с ионами металлов.

Бурые угли характеризуются высоким содержанием кислорода в разных функциональных группах – карбоксильных, гидроксильных, метоксильных, карбонильных и других. В соответствии с современными воззрениями считается, что основной структуры углей является лабильная сопряженная система преимущественно неароматического характера, стабилизированная межмолекулярными взаимодействиями. У малометаморфизированных углей преобладают водородные связи между макромолекулами /824, 825/.

Добыча, переработка и использование угля определяют экологию многих промышленных районов мира. Механическая обработка включается на разных стадиях угольных технологий, во многих случаях ее применение связано с химическими процессами. Необходимость понимания механиз-

мов реакций компонентов угля и способность контролировать ме­ханохи­мические реакции с их участием помогают решать ряд сложных экологиче­ских проблем. Добыча угля сопровождается выделением газообразных углеводородов. Вентиляционные газы угольных шахт обычно выбрасываются в атмосферу, процессы их топливного использования разрабатываются, но широкого использования пока не получили. Неконтролируемые газовые выбросы и взрывы метана являются причиной большинства катастроф на угольных шахтах. Процессы ожижения угля, получения из него моторных топлив остаются актуальной задачей углехимии, от решения которой может зависеть качество жизни людей после исчерпания доступных запасов жидких углеводородов. Процессы экстракции вещества угля органическими растворителями являются необходимой стадией некоторых технологий ожижения. Выделение гуминовых соединений из бурых углей экстракцией водными растворами приобретает растущую экологическую значимость, поскольку реабилитация загрязненных территорий с помощью гуматов, аналогичная природным процессам, остается перспективным направлением экологии. Сжигание бурого угля, содержащего гуминовые вещества – основу плодородия почв, конечно, не является оптимальным, с точки зрения экологии, способом его использования, особенно в условиях нарастающего дефицита продовольствия. Проблемы экологизации транспорта угля за счет использования трубопроводов, получения пульп с нужной дисперсностью угольной фазы и реологией, к сожалению, также остаются актуальными. В решение этих проблем механохимия вносит существенный вклад.

8.1. Механохимическая переработка угля

Наиболее полно результаты основополагающих работ по механохимическим превращениям угля обобщены Т.М. Хренковой /826/. Ранее считалось, что увеличение химической активности угля вследствие наложения механической нагрузки происходит за счет диспергирования, образования новых и раскрытия ранее недоступных пор, приводящего к увеличению внешней и внутренней поверхности угля. Оказалось, что помимо увеличения удельной поверхности наблюдается целый ряд физико-химических явлений: разрыв химических связей органических веществ угля, изменение молекулярно-массового распределения, образование растворимых продуктов и летучих веществ, а также появление интенсивных электрических полей, электронной эмиссии, свободных радикалов.

Дробление, измельчение и распыление углей сопровождается интенсивной электризацией. Основной причиной электризации считается разрушение угольного вещества, сопровождающееся разрывом химических связей и перестройкой структуры молекулы угля. Способность угля элек-

тризоваться при диспергировании пропорциональна числу содержащихся в угле парамагнитных центров. При электризации каменные угли приобретают положительный заряд, бурые угли – отрицательный. Равновесный удельный ток электризации частиц угля при трении о диэлектрическую поверхность зависит от стадии углефикации угля и имеет максимальное значение для газового угля. На ток электризации влияет фракционный состав частиц угля. Наиболее мелкие фракции угля приобретают наибольший заряд. Электрические явления могут играть иницирующую роль в механизме внезапных выбросов в угольных забоях.

Механическое воздействие на уголь приводит к созданию возбужденных состояний, релаксация которых сопровождается эмиссией электронов. Так, при разрушении углей в вакууме при комнатной температуре поток эмиссии электронов высокой энергии со свежесформированной поверхности превышает 10^2 эВ. Эмиссия электронов может быть одной из причин возникновения газового разряда. Чем меньше механическая прочность угля и чем больше число химических связей разрушается, тем выше эмиссия электронов. Наибольшая величина эмиссии электронов в проведенных опытах наблюдалась в газовых, жирных и коксовых углях /827–831/.

Наложение на образец угля статического давления от 1,2 до 2,4 МПа сопровождается интенсивным газовыделением. Дополнительное наложение механических переменных полей с частотами 1–2 Гц еще в 3–8 раз ускоряет процесс газовыделения. Особенно возрастает генерация кислорода и углеводородов. В составе углеводородных газов, выделившихся из гумусовых углей, присутствуют метан и его гомологи до пентана включительно. При исследовании ископаемого органического вещества сапропелевого типа состав углеводородов представлен преимущественно бутаном (до 60%) и метаном (до 40%), а этан и пропан присутствуют в виде следов.

Выделяющиеся при механодиспергировании газы, кроме O_2 , CO_2 , CO , содержат также водород, метан и другие углеводороды (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n+2}). Состав выделяющихся газов изменяется в зависимости от измельчаемого угля и среды измельчения. Во всех экспериментах, независимо от среды измельчения и марки угля, обнаружены водород и углекислый газ. Анализ газовой фазы барабанов мельницы сразу после тонкого измельчения и недельной выдержки в термостате при $70^\circ C$ показал, что реакции генерации водорода и углеводородов, начавшись во время измельчения, не прекращаются при выдержке; причем особенно заметно изменение состава углеводородных газов.

Из данных газового анализа можно сделать вывод о том, что достаточно высокий выход углеводородных газов происходит при измельчении угля в воде и водных растворах, то есть в тех случаях, когда свободный водород имеется в избытке. Выделение CO_2 после механической обработки углей в атмосфере азота авторы объясняют процессами декарбоксилирования, появление углеводородных газов – глубокими деструктивными

процессами органического вещества угля с немедленным заполнением некомпенсированных связей выделяющимся водородом /826/.

При термическом разложении угля после механической обработки наблюдается снижение температуры максимума реакции в условиях повышения температуры и увеличение скорости разложения.

Исследование растворимости углей Донбасса и Кузбасса показало, что выход хлороформных экстрактов увеличивался от 0,9–2,3% для исходных образцов до 20–36% для измельченных 60 мин в планетарной мельнице. При интенсивном диспергировании каменных углей Кузбасса разной стадии метаморфизма в одинаковых условиях в вибромельнице в атмосфере аргона выход хлороформных экстрактов возрастал в 2–8 раз. Максимальные выходы экстрактов наблюдали для углей средней стадии метаморфизма. Изменение растворимости угля обусловлено, с одной стороны, аморфизацией вещества, уменьшением его молекулярной массы в процессе деструкции, а с другой – появлением новых функциональных групп. С увеличением продолжительности хранения измельченного угля в инертной атмосфере эффект увеличения растворимости снижается.

Среда измельчения влияет на выход и состав растворимых фракций. Измельчение угля в среде растворителя непосредственно в барабанах вибромельницы приводит к повышению выхода экстрагируемых веществ. Например, для газового угля в этом случае суммарный выход бензольного экстракта возрастает в 7,9 раза, в то время как виброизмельчение этого угля в атмосфере воздуха с последующей экстракцией бензолом в аппарате Сокслета приводит к увеличению в 2,4 раза. Механическое диспергирование бурого угля Ирша-Бородинского месторождения в среде диметилформамида приводит к изменению выхода экстракта от 10,5% до 21,4%. Экстракты, выделенные во время измельчения в среде растворителя, характеризуются более высоким содержанием водорода и повышенным атомным отношением Н/С /826/.

Результаты исследования превращений органического вещества угля в восстановительных условиях показали, что процесс новообразования экстрагируемых в хлороформе веществ не заканчивается с прекращением измельчения угля в планетарной мельнице. После недельной выдержки барабанов мельницы в термостате при 70°C выход хлороформного экстракта из жирного угля составил 47 мг/г, из них 4 мг содержалось в исходном угле, 22,4 мг образовалось во время измельчения и 20,7 мг образовалось во время выдержки после измельчения.

Механическая обработка бурых углей изменяет их растворимость в щелочных реагентах. В работах ряда авторов показано, что обработка угля в щелочной среде в виде углещелочной суспензии в диспергаторах различной конструкции приводит к увеличению выхода гуминовых кислот из угля. Так, диспергирование бурого подмосковного угля в щелочной среде позволило повысить выход гуминовых кислот с 22,3 до 47,2%; плотного

бурого угля Ирша-Бородинского месторождения от 32,9 до 41,4%, а из землистого бурого угля Сергеевского месторождения с 63,7 до 84,6% мас. При использовании роторно-пульсационного аппарата для обработки щелочной суспензии, полученной из бурого землистого угля Александрийского месторождения, доля извлеченных гуминовых кислот, в зависимости от условий обработки, составила 72,5–93% сухой беззольной массы угля.

Особого внимания заслуживает факт появления растворимости каменного угля в результате вибропомола в щелочных реагентах. Из исходного газового угля при нагревании до 100°C со щелочными растворами не удастся выделить гуминовых кислот. После измельчения в среде тех же растворов выделяется 5,6 масс. % кислот. Состав и структура полученных гуминовых кислот свидетельствуют о том, что в процессе механодиспергирования газового угля в среде щелочных реагентов происходят окислительно-гидролитические превращения его органических веществ, а полученные кислоты являются продуктами механохимических превращений угля /826/.

Экспериментально подтверждена возможность изменения реакционной способности угля в процессе термического растворения в результате предварительной механической активации. Степень конверсии активированного угля увеличивается в низкотемпературной области в 2,5–3 раза. Доля асфальтенов в жидких продуктах возрастает в 1,5–2 раза. Изменение реакционной способности органического вещества угля является следствием механохимических процессов, установлено увеличение содержания в механоактивированном угле фенольных гидроксидов, спиртовых и алкильных групп и изменение характера замещения связей С-Н ароматических колец /832–834/.

Многочисленное механическое воздействие на остаточный уголь – твердый остаток после экстракции всех растворимых продуктов – приводит к образованию новых растворимых фракций. При этом суммарный выход экстрактов увеличивается. Выход спиртобензольных экстрактов из газового угля в сумме по трем ступеням механического воздействия в вибромельнице в течение 20 мин примерно в два раза превышал выход экстракта при непрерывном размолу угля в течение 60 мин. В случае коксового угля выход хлороформных экстрактов после шести ступеней последовательного механодиспергирования остаточных углей увеличился примерно в 30 раз. Состав и строение вновь выделяющихся фракций отличаются от состава и строения фракций из угля, не подвергнутого механическому воздействию, и друг от друга.

Механическое воздействие на угли наряду с увеличением выхода битумов вызывает выделение газообразных компонентов и жидких низкомолекулярных соединений, располагающихся по молекулярной массе между газами и хлороформными битумами. В последних были идентифицированы н-алканы, начиная с C₁₅-C₁₆ и выше. Выход углеводородной фракции

возрастал не только в расчете на битум, но и на органическое вещество угля. Исследование характера распределения алкановых углеводородов строения, выделенных из контрольных и механообработанных образцов углей, показало, что воздействие переменных механических полей приводит к возрастанию в их составе концентрации углеводородов с меньшей молекулярной массой.

Проведенные работы по изучению влияния механохимической обработки на свойства угля позволяют говорить о практическом применении в целом ряде экологически важных процессов:

- для оптимизации процессов ожижения угля, как на стадии подготовки угля к ожижению в среде пастообразователя /831, 835/ или в чистом виде /831–836/, так и на стадии шламопереработки /837/, с целью увеличения глубины превращения органической массы угля и получения дополнительных количеств целевых продуктов;
- для интенсификации технологии получения гуминовых препаратов /838/;
- для совершенствования технологии получения битумов из угля и процессов брикетирования материалов; для термоокислительного процесса получения водорода при восстановлении оксидно-металлических контактов на основе оксидов железа механоактивированным углем /826/;
- для приготовления мазуто- и водоугольных суспензий, пригодных для транспортировки по трубам и сжигания в котлах /839, 840/.

8.2. Механохимическая переработка нефтяных остатков

Экономически привлекательным для топливной и химической промышленности является применение механической активации для дополнительного получения легких фракций в процессе переработки твердых топлив и высококипящих нефтяных остатков как отдельно, так и совместно друг с другом. После механической обработки увеличивается степень конверсии органической массы при ожижении угля /8–13/, увеличивается выход дистиллятных продуктов при термкрекинге системы механообработанный сланец-гудрон /841/.

В работах В.А. Игошина /842, 843/ рассматривается реальная возможность создания мини-установки комплексной переработки углей и нефти с включением в него блока механохимических реакторов. На одной из стадий процесса в этом комплексе образуется мазут, который в смеси с углем и подвергается механохимической активации. Механохимический блок служит для получения дополнительных количеств бензиновых и дизельных фракций, получения дисперсных составов многофункционального значения – связующего для брикетирования (гранулирования) угля, мазу-

то-угольного топлива. Использование механохимических эффектов позволит снизить себестоимость производства брикетов в два раза при практически полном сохранении или улучшении топливно-энергетических качеств и улучшении экологии производства.

Механическая обработка высокомолекулярных углеводородов, остающихся после атмосферной перегонки нефти, приводит к разрушению химических связей и образованию веществ с меньшей массой и более низкой температурой кипения. Так, при активации мазута в течение 40 мин /844/ в экспериментальной вибромельнице с последующей его разгонкой за счет механокрекинга было получено 16% легких фракций. Проведена /845/ активация мазута и гудрона смеси западносибирских нефтей на высокоскоростной ударно-механической установке ДУ-42 при температуре 80°C с частотными характеристиками до 300 с⁻¹. В мазуте и гудроне происходят процессы деструкции, газовыделения, изменяется состав нефтяных остатков. Максимальный выход вакуумного дистиллята достигается при разгонке мазута, обработанного в дезинтеграторе с частотой 150–200 с⁻¹, и превышает выход при разгонке исходного мазута на 7,6%. Уменьшение температуры вспышки и увеличение условной вязкости мазута объясняется изменением объемов дисперсной фазы и дисперсионной среды. Обработка гудрона в дезинтеграторе приводит к увеличению его сопротивляемости внешнему воздействию, степень разрушения структуры с увеличением частоты обработки возрастает. Из гудрона, обработанного с частотой 50–150 с⁻¹, получают битумы с пониженной температурой хрупкости. Обработка с частотой 150–250 с⁻¹ отрицательно влияет на пластичные свойства битума.

Описывается /846/ способ переработки тяжелых нефтяных остатков путем их механической обработки в диспергирующей машине роторного типа. Для получения светлых фракций с пределами выкипания 240–420°C обработку ведут 3–10 мин в присутствии водорода, который подают со скоростью 1–2 л/мин. В условиях проведения обработки с применением машины ГРПА-65 осуществляется механодеструкция высокомолекулярных составляющих мазутов, максимальное увеличение выхода светлых фракций наблюдается при пятиминутной продолжительности обработки. Увеличение времени обработки создает условия для протекания вторичных процессов с образованием высокомолекулярных соединений. Выход светлых фракций 240–420°C увеличивается с 16,8 до 18,6–34,1 масс. %

При механохимической активации угольных асфальтенов происходит их деструкция с образованием как относительно низкомолекулярных соединений (масел), так и более сложных (предасфальтенов). Эффективность механодеструкции асфальтенов из различных углей определяется в первую очередь структурой входящих в их состав соединений /847/.

Выход жидких продуктов механохимического превращения нефтяных асфальтенов увеличился с 2 до 42,5% в расчете на органическую массу

асфальтенов /848/. Молекулярная масса асфальтенов в процессе механодеструкции снизилась приблизительно в 3 раза. В работе /849/ приведены сравнительные данные о выходе бензиновых (температура начала кипения 250°C) и дизельных (200–350°C) фракций в процессе механодеструкции и в процессе гидрокрекинга концентрата асфальтенов. Выход при механодеструкции бензиновых фракций составил 8,3%, дизельных 25,4%, для гидрокрекинга 10,5 и 33,2 масс. % соответственно. При близких выходах процесс механодеструкции является более простым в техническом осуществлении и менее энергозатратным.

Перспективно применение механической обработки для создания композитов на основе торфа с высококипящими фракциями нефти, позволяющее увеличить выход горючих компонентов со значительным снижением энергозатрат. Как следует из работы /850/, механическая активация торфа в наибольшей степени влияет на выход легкогидролизующихся и гуминовых кислот. Увеличение выхода происходит за счет перехода неспецифических веществ из негидролизующегося остатка. Анализ изменения гранулометрического состава верхового торфа с различной степенью разложения при его механической активации показывает, что происходит дезагрегация частиц и дисперсность торфа увеличивается. Однако увеличение времени обработки более 5 мин приводит к увеличению среднего размера частиц и снижению дисперсности. При интенсивном диспергировании увеличивается и количество активных центров на поверхности частиц торфа, приводящее к усилению структурирования торфо-нефтяных композиций и значительному увеличению вязкости.

8.3. Совместная механохимическая переработка угля и нефтяных остатков

Перспективы повышения экологичности нефтяной индустрии связывают с увеличением глубины переработки нефти. Переработка в товарные нефтепродукты мазута – остатка после удаления из нефти фракций с температурой кипения ниже 350°C, требует довольно больших затрат, поэтому большая его часть сжигается в качестве низкокачественного топлива. Использование тяжелых нефтепродуктов в качестве растворителей углей позволяет расширить сырьевую базу получения моторных топлив. Однако эти процессы слабо изучены и отличаются повышенной энергоемкостью.

Настоятельная необходимость развития эффективных, экологически чистых технологий стимулирует разработку альтернативных способов, базирующихся на нетермических методах активации химических реакций, протекающих при взаимодействии угля и нефтяных остатков. Механохимическое воздействие на смеси угля и нефтяных компонентов позволяет повысить эффективность производств в связи с упрощением аппаратурно-

го оформления. Особенно актуален этот вопрос при создании экологически чистых технологий с применением малогабаритного оборудования. Применение новых малотоннажных технологий позволит решить многочисленные проблемы обеспечения северных и удаленных районов моторным топливом и материалами для дорожного строительства, которые невыгодно завозить из промышленных центров.

Интенсивное механическое воздействие на нефтяные углеводороды в изученных условиях ведет, в основном, к их деструкции с образованием жидких и газообразных продуктов меньшей молекулярной массы. Газообразные продукты механоактивации индивидуальных углеводородов C5 и более состоят из метана и этана. Степень превращения углеводородов нефти увеличивается при добавке в реактор твердой фазы угля, затрудняющей отвод реагирующих веществ из мест соударений. В результате в местах соударений создаются условия, характеризующиеся в течение некоторого времени повышенным давлением и температурой, достаточными для химической реакции. Предполагается также, что в механизме инициирования в местах соударения радикальных реакций могут принимать участие парамагнитные центры, образующиеся на поверхности твердой фазы при механической обработке.

Состав продуктов механообработки углеводородов нефти предполагает следующие направления механохимических превращений молекул: распад, изомеризация, циклизация, присоединение. При этом наблюдается образование соединений как меньшей, так и большей молекулярной массы, соединений изоструктуры, циклоалканов, а при большей глубине превращений – и аренов. Степень превращения углеводородов нефти увеличивается при переходе к обработке более высококипящих фракций. На текущем этапе исследований перспективно утилитарное использование «тяжелых» фракций с целью получения дополнительных «легких светлых» фракций /851, 852/.

Выход основных целевых компонентов при механохимической переработке смесей мазут-уголь: насыщенных углеводородов – основы котельных и моторных топлив, аренов – компонента топлив, определяющих его качество, асфальтенов – основы материалов для дорожного строительства зависит от состава смеси. Технологический процесс переработки может перестраиваться на получение нужного продукта в максимальных количествах путем изменения состава исходной смеси угля и мазута /853, 854/.

8.4. Переработка попутных газообразных углеводородов

Разработка нефтяных месторождений осложняется выделением попутного газа, особенно в тех случаях, когда залежи имеют газовую шапку. В некоторых случаях количество газа соизмеримо с количеством добываемой

нефти. Обычно газ сжигается, что приводит к загрязнению окружающей среды. Особые проблемы доставляют компоненты нефтяного газа C3-C5, в результате сгорания которых образуется большая часть загрязнений. Транспортировка газов вместе с нефтью невозможна, строительство дополнительных газопроводов невыгодно.

Классические методы переработки компонентов нефтяного газа C2-C5, основанные на термических и термокаталитических процессах, для использования в условиях отдаленных месторождений применения не нашли, так как себестоимость продуктов оказывается очень высокой. Существующие сегодня процессы электрической, плазменной переработки углеводородов, обработка в условиях барьерного разряда энергоемки и требуют сложного аппаратного оформления. Поисковые работы по исследованию механической активации гетерофазных смесей твердых веществ с природным газом, легкими нефтяными фракциями и индивидуальными углеводородами позволяют рассчитывать на возможность использования такого подхода для инициирования химических реакций углеводородов.

Специальными исследованиями было установлено, что при механической активации гетерофазной системы «твердое вещество – углеводород C3-C5» происходят химические превращения углеводородов. Основное направление процесса – деструкция углеводорода до низкомолекулярных гомологов, водорода и углерода. В присутствии твердых веществ, таких, как силикагель, кварцевое стекло и кварцевый песок, химические превращения различных углеводородов наблюдаются как в процессе механической обработки, так и после прекращения механического воздействия /855/. Наиболее эффективно происходит деструкция пропана, изобутана, н-пентана, этилена и пропилена в смесях с природным кварцем. В системах непределный углеводород – кварц происходит диспропорционирование алкена. Газообразные углеводороды подвергаются механической деструкции до более легких углеводородов и водорода в большей степени, чем те же соединения в жидком состоянии /856/.

По-видимому, инициаторами механохимических реакций выступают радикальные центры, эффективно образующиеся на поверхности твердых тел в ходе формирования свежих поверхностей. Эффективность превращения зависит от природы твердой фазы, подвергаемой механической обработке в присутствии углеводородного газа. Наибольший эффект среди исследованных твердых веществ дает кварц, в котором при механической обработке образуется наибольшее количество радикальных центров /857/.

Глава 9. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОХИМИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ОЧИСТКЕ ВОДЫ И АТМОСФЕРЫ

Очевидным эффектом механической обработки твердых веществ является увеличение площади поверхности получающихся порошков. Этот эффект используется для увеличения емкости адсорбентов. Было обнаружено также, что интенсивная механическая обработка в устройствах типа планетарных мельниц приводит к образованию у поверхности частиц порошка слоя с большой концентрацией дефектов, толщина которого достигает 30 нм и более. В некоторых случаях с помощью механической обработки кристаллические твердые вещества удается полностью аморфизировать. Использование повышенной реакционной способности вещества в объеме позволяет существенно повысить емкости адсорбентов, довести степени превращения твердых веществ в реакциях с газами и растворами до теоретически возможных величин. Осуществление процессов активирования в современных интенсивных мельницах – механохимических реакторах – позволяет перейти к практическому использованию механохимии в задачах очистки воды и атмосферы.

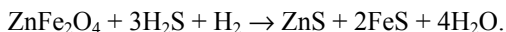
9.1. Использование механической активации для очистки газов от серы

Очистка газов от серы очень важна с экологической и с технической точки зрения. Газообразные соединения серы попадают в атмосферу в результате ряда широко используемых технологий – при переработке полиметаллических руд, изготовлении кокса, добыче и использовании нефти и газа. Природный и получаемый промышленно в ходе пирогенного процесса коксовый газ содержит соединения серы, такие, как тиофен, меркаптаны, сероуглерод и т.д. Эти вещества являются сильными биологическими и каталитическими ядами и при использовании газа в химической промышленности для синтеза аммиака, метанола и в других аналогичных производствах должны быть удалены.

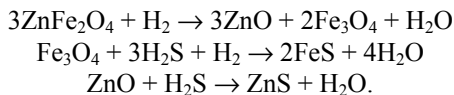
Известный и широко используемый способ сероочистки состоит в каталитическом гидрировании обычно содержащих в промышленных и природных газах сернистых соединений /858/. Образующийся в результате гидрирования сернистый водород затем поглощается различными поглотителями. Из предложенных в настоящее время гетерогенных поглотителей сернистого водорода, способных производить очистку газа без его предварительного охлаждения, наилучшие результаты показали оксиды цинка, железа и феррит цинка /859/. Последний из названных поглотителей считается наиболее пригодным для этой цели.

При механической активации феррита цинка происходит перераспределение катионов цинка и железа между окта- и тетрапустотами в решетке /860/. Необычные свойства шпинели, приобретенные ею в результате механического активирования, были использованы для создания высокоэффективного поглотителя серы из промышленных и природных серосодержащих газов.

Взаимодействие сернистого водорода, содержащегося в газе, с ферритом цинка происходит по следующей общей схеме:



Общая схема процесса представлена последовательностью элементарных стадий:



Таким образом, вначале происходит восстановление ферритов, а затем сульфидирование образующихся при этом оксидов цинка и железа.

Исследования возможности применения активированного феррита цинка были проведены Шепеляком с соавторами /861/. Оказалось, что механическое активирование феррита в планетарной мельнице приводит к существенному увеличению как скорости сорбции, так и сорбционной емкости поглотителя. Характер химических процессов, происходящих при поглощении сернистого водорода ферритом цинка, изменяется в зависимости от времени предварительной механической обработки. Если время обработки не превышает 12 мин, продуктами сульфуризации активированного феррита цинка являются те же вещества, что и в случае неактивированного образца: сульфид цинка и сульфид железа. При этом количество поглощенной серы увеличивалось на 25–30%. Активирование в течение 24 мин приводит к увеличению количества поглощенной серы более чем вдвое. Качественный состав образующихся в результате сульфидирования продуктов также изменяется.

Механическая активация сказывается не только на скорости поглощения сернистого водорода ферритом цинка, но и на способности отработанного поглотителя к регенерации при окислительном обжиге. При регенерации происходит окисление сульфидной серы и углерода. В результате окисления сульфидов и карбидов получаются смеси оксидов, которые затем взаимодействуют и образуют феррит цинка. Эти процессы в активированном образце заканчиваются за 6 ч при температуре регенерации 550°C, в то время как регенерация необработанного образца происходит в течение 24 ч при температуре 650°C.

Причины изменения реакционной способности феррита цинка в результате механической активации связаны, с одной стороны, с переходом цинка из стабильного тетраэдрического окружения в метастабильное октаэдрическое, и с другой – с локальным понижением стабильности связи при изменении угла связи кислород-железо-кислород и повышением подвижности катионов в деформированной решетке /862/.

Еще существеннее способность к поглощению сернистого водорода проявляется у образцов феррита цинка, синтезированных механохимическим путем. Оказалось, что феррит цинка, синтезированный механохимически, характеризуется таким же неравновесным распределением катионов по окта- и тетрапустотам, как и механически активированный феррит. Соответственно этому он ведет себя в процессе очистки газов от соединений серы.

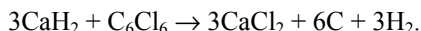
9.2. Разложение токсичных хлорорганических соединений

Промышленное производство полимеров, дефолиантов, бумаги, высокотемпературные процессы хлорирования часто связаны с использованием и получением хлорорганических веществ, большинство из которых являются опасными экотоксикантами. Применение хлорорганических соединений в технологических процессах, сельском хозяйстве и быту неизбежно и в будущем, однако оно сопровождается накоплением отходов, целиком состоящих из токсичных соединений или содержащих последние /863/. В настоящее время объем производства поливинилхлорида в развитых странах достигает миллионов тонн. Тем не менее, вторично перерабатывается не более 10% его произведенных объемов, остальные отходы сжигают или подвергают захоронению. Захоронение в почве приводит к сокращению площади сельскохозяйственных земель. Пиролитическая переработка и сжигание отходов представляют непосредственную угрозу окружающей среде, поскольку могут сопровождаться выбросами в биосферу чрезвычайно опасных хлорпроизводных – диоксинов /864/.

Такие растворители, как перхлорэтилен, трихлорэтилен, широко используются в технологии микроэлектроники. Уничтожение отходов этих

соединений возможно при сжигании их механохимически обработанных смесей с горючими веществами /865/. Высокая стоимость установок, в которых сжигание хлорорганических отходов протекает наиболее полно, послужило толчком к продолжающейся и по сей день разработке новых методов дехлорирования. Универсального, экономически оправданного и экологически безопасного метода пока не предложено, поэтому ведутся активные поиски новых способов конверсии хлорорганических соединений.

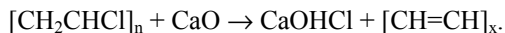
Предложен ряд подходов, основанных на применении механической обработки хлорорганических отходов в смеси с неорганическими восстановителями, например кальцием и магнием, оксидами щелочноземельных металлов /866/. Особенно эффективным оказалось использование в качестве восстановителя гидрида кальция. Так, например, гексахлорбензол подвергли механической обработке с гидридом кальция /867/:



Эта реакция, как и другие реакции с участием гидрида кальция, начинается как обычное твердофазное механохимическое превращение и переходит в режим самораспространяющегося высокотемпературного горения. Развивающаяся высокая температура (~2550°K) обеспечивает полноту разложения хлорорганического соединения.

Для механохимического твердофазного метода показана возможность полного превращения токсичных органических веществ (полихлорбифенила, ДДТ и хлорпроизводных бензола) в нетоксичные продукты, если в качестве агентов, связывающих хлор, использовать гидрид кальция, оксиды магния и кальция /866, 868, 869/.

Ф. Сайто с сотрудниками /870/ проводили механическую активацию смеси оксида кальция и поливинилхлорида и показали, что можно добиться почти полного связывания хлора из поливинилхлорида в основной хлорид кальция с одновременным образованием полиэтилена:



Процесс протекает в механохимических активаторах типа планетарной мельницы и в специально сконструированном авторами аппарате типа многоступенчатого атритора в течение нескольких часов.

Механохимический метод дехлорирования может оказаться перспективным как один из вариантов использования механохимии для проведения различных процессов в органическом синтезе. Так, твердофазные реакции находят применение в препаративной химии и в химической технологии для получения разнообразных веществ. Как правило, для проведения твердофазных реакций требуются повышенные температуры, в ряде случаев – весьма высокие. Использование механохимического оборудования с высокой интенсивностью подвода механической энергии к частицам

реагентов позволяет осуществлять твердофазные реакции различных типов при низких температурах /871–873/.

Проведено исследование механохимических превращений хлорароматических соединений (гексахлорбензола, октахлорнафталина, 1,4-дихлорбензола, о-хлорнитробензола) и поливинилхлорида при совместной обработке с различными неорганическими добавками, связывающими органический хлор /874/. Одновременно была сделана попытка осуществить этот процесс в гидротермальных условиях. Показано, что величина порогового механического воздействия влияет на соотношение основных продуктов о-нитрохлорбензола. Механическая обработка хлорированных аренов в присутствии твердых гидроксида калия или оксида кальция сопровождается образованием фенолов и нафтолов. Нафтолы могут претерпевать ряд превращений в результате ион-радикального окисления кислородом воздуха с образованием семихинов и хинонов, строение которых зависит от структуры исходных веществ. Интенсивность механического воздействия влияет на соотношение основных продуктов о-нитрохлорбензола. В условиях высокоинтенсивного механического воздействия основным продуктом взаимодействия о-нитрохлорбензола является 2-нитро-3-хлорфенол, в мягких условиях – о-нитрофенол. Дехлорирование гексахлорбензола и октахлорнафталина происходит, когда в механохимическом реакторе создаются условия, соответствующие гидротермальному режиму.

Механическая обработка хлорароматических соединений с гидридом кальция приводит к продуктам неароматической природы. В результате механической обработки поливинилхлорида с гидридом кальция и гидроксидом калия, как и при использовании оксида кальция, образуются соответствующий хлорид и полимер, содержащий двойные связи.

Проведение механической обработки хлорорганических соединений на высокоинтенсивных мельницах АГО-2 позволяет достигать высоких степеней превращения в течение несколько минут, в то время как использование вибромельницы SPEX 8000 и ее аналогов – лишь за 6–18 ч /875/. Полученные оценки степеней превращения хлорорганических соединений позволяют заключить, что щелочные и восстанавливающие реагенты являются перспективными агентами механохимического дехлорирования и могут использоваться при утилизации хлорорганических отходов и механосинтезе гидроксилзамещенных аренов /876/.

Некоторые перхлорированные ароматические соединения, являющиеся наиболее трудноутилизируемыми отходами, могут быть переработаны в менее токсичные, а иногда и полезные продукты путем проведения каталитических реакций в условиях механической активации. В качестве катализаторов используются гидриды интерметаллидов магния, металлический никель и нанесенные палладиевые катализаторы. Применение метода для обезвреживания диоксида оказалось неожиданно эффективным /877/. Происходит полная деструкция 1,2,3,4-тетрахлордибензопарадиоксида.

В продуктах реакции с точностью до 0,0001% не обнаруживается диоксин. При использовании в качестве катализатора гидрида интерметаллида магния с никелем происходит полная деструкция молекулы диоксина с образованием тетрахлор- и пентахлорбензолов. Часть молекул претерпевает более глубокую деструкцию, поскольку в газовой фазе обнаружены улеводороды. Полученные результаты дают основание считать, что механохимический метод в перспективе является самым эффективным и дешевым из известных в настоящее время методов обезвреживания диоксинов. Подход к утилизации отходов, содержащих полихлорароматические соединения, заключающийся в каталитическом дегидрохлорировании в условиях механохимической активации, позволяет подвергать утилизации также труднорастворимые и нерастворимые полихлорсодержащие отходы /877/.

9.3. Использование механической активации для очистки воды

Очистка от фенола

Фенол и его производные являются обычной составной частью сточных промышленных вод при производстве пластмасс, фармацевтических препаратов, красителей. Вследствие высокой токсичности фенола и соединений их накопление представляет вполне реальную экологическую опасность, и поэтому разработка способов улавливания фенола из сточных вод является актуальной и важной.

Фенол входит в межслоевое пространство глинистых минералов, механически активированных с применением дезинтеграторов и планетарных мельниц /878, 879/. Механизм адсорбции фенола может быть различным в зависимости от кристаллических особенностей глинистого минерала и времени активации. Фенол более активен, нежели вода, как донор протонов и поэтому вытесняет воду из межслоевого пространства. Для фиксации фенола в межслоевом пространстве также имеет значение способность кислорода из окружения молекулы фенола образовывать связь с фенольным радикалом.

Из опробованных глинистых материалов наиболее эффективным оказался лапонит. Условия для поглощения фенола из раствора, благодаря кристаллическим особенностям структуры лапонита, оказываются оптимальными. Влияние механической активации глинистых минералов на поглощение фенола характеризуется важной особенностью: зависимость эффективности поглощения от дозы, подведенной к глинистому материалу энергии, проходит через максимум.

Очистка от радиоактивных загрязнений

Механохимически активированные слоистые и ленточные силикаты могут с успехом использоваться для очистки природных вод от изотопов Cs^{137} и Sr^{20} – радионуклидов, образующихся в результате аварии на

атомных электростанциях /880/. Основная часть радиоактивных загрязнений воды, находящаяся в коллоидном состоянии, удаляется с помощью коагуляции и фильтрации. Полная очистка от радионуклидов в форме ионов достигается адсорбцией на ионообменных смолах. Разработан подход, объединяющий оба способа очистки. Одновременно с коагулянт в воду вводятся 100–200 мг/л механически активированных дисперсных минералов, которые эффективно сорбируют радионуклиды, а затем осаждаются в процессе коагуляции. Наилучшими способностями к сорбции радионуклидов обладают слоистые силикаты с набухающей структурой типа монтмориллонитов и слоистоленточные силикаты типа палыгорскита. Особенно важной является возможность сорбции ионов Cs^{137} в силу больших размеров иона. Согласно представлениям авторов /881/, сорбция цезия обеспечивается наличием в структуре силикатов особенностей – псевдогексагональных кислородных лунок, количество которых после активации резко возрастает. Зависимость эффективности поглощения радионуклида от времени механической обработки имеет ясно выраженный максимум, соответствующий оптимальным условиям для получения сорбента. Зависимость степени очистки воды от природы используемого в качестве сорбента минерала представлена в табл. 9.1.

Таким образом, механическое воздействие на твердые вещества приводит к диспергированию и образованию дефектов кристаллической решетки. Увеличенная за этот счет реакционная способность твердых тел может проявляться в скорости и полноте последующего взаимодействия с компонентами жидких и газообразных реагентных смесей. Такой подход широко используется для изготовления активных алюмосиликатных сорбентов, позволяющих с различной степенью селективности улавливать загрязняющие примеси в сточных водах и газовых выбросах.

Механической активацией гидрагиллита можно получить селективный сорбент лития /882, 883/. В получении формованных адсорбентов механохимическая активация также играет существенную роль /884/. Механохимические методы применяются при получении алюминитосодержащих коагулянтов для очистки воды /885/.

9.4. Гуматные реагенты для экологических целей

В последнее время для экологических целей в возрастающих масштабах стали использоваться гуминовые соединения. Наличие высокомолекулярных гуминовых соединений формирует плодородие почв, взаимодействием с ними определяются процессы естественной детоксикации загрязнений. В последние десятилетия гуминовые вещества и выделенные из них относительно низкомолекулярные компоненты активно используются не только в сельскохозяйственных целях, но и для надежной фиксации токсикантов.

Т а б л и ц а 9.1

Очистка радиоактивно загрязненных вод ^{137}Cs и ^{90}Sr природными
и механически активированными минералами

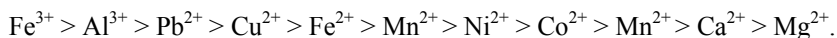
Минерал	Степень очистки, %	
	^{137}Cs	^{90}Sr
Каолинит глуховецкий		
Природный	7,5	1,7
Активированный	29,9	14,0
Каолинит глуховский		
Природный	35,8	43,9
Активированный	93,4	49,1
Монтмориллонит черкасский		
Природный	52,1	79,9
Активированный	99,3	85,6
Клиноптилолит закарпатский		
Природный	77,1	35,4
Активированный	87,1	53,9
Морденит закарпатский		
Природный	94,0	75,6
Активированный	99,5	76,1
Пальгорскит черкасский		
Природный	81,6	41,6
Активированный	99,0	69,5
Сапонит хмельницкий		
Природный	41,5	18,8
Активированный	96,2	30,4
Глауконит хмельницкий		
Природный	56,7	15,0
Активированный	98,0	19,5
Мергель, глина мергелистая, мергелистый наглинок киевский		
Природный	31,0; 29,8; 55,1	6,8; 12,1; 27,3
Активированный	84,9; 85,2; 85,7	43,1; 57,6; 64,6

Гуминовые кислоты – неплавкие аморфные темноокрашенные вещества полифенольной природы, входящие в состав гуминовых соединений, в органической массе торфа их содержится до 60%, в бурых углях 40–60%.

Гуминовые кислоты извлекаются обработкой бурого угля водными растворами щелочей, при нейтрализации образующихся растворов солей (гуматов) выпадают в виде осадков. Сложную смесь гуминовых кислот можно разделить на части по растворимости в воде и спирте. Из осадка гуминовых кислот выделяются низкомолекулярные фульвокислоты, растворимые в подкисленных водных растворах. Содержание фульвокислот в гуминовых кислотах до 4,5%. По некоторым данным, эти кислоты характеризуются повышенной биологической активностью. Возможно, что их выделение может представлять самостоятельную коммерческую ценность. Часть гуминовых кислот, растворимая в спирте (2–5%), – гиматомелановые кислоты. Нерастворимый в спирте остаток (40–45%) – гумусовые кислоты.

По химической структуре гуминовые кислоты – это высокомолекулярные оксикарбоновые ароматические кислоты, которые содержат карбоксильные и метоксильные группы. Элементный состав – 50–60% С, 4–6% Н, 25–40% О. Средний молекулярный вес гуминовых кислот 1300–1500.

Гуминовые кислоты взаимодействуют с неорганическими катионами. По способности поглощаться гуминовыми кислотами катионы располагаются в следующий ряд /29/: $\text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$. В работе /887/ изучена адсорбция поливалентных катионов. По величине адсорбции гуминовыми кислотами поливалентные катионы располагаются в следующий ряд: $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Катионы Mg^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} адсорбируются в количествах, превышающих общую кислотность гуминовых кислот, а Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} адсорбировались в количествах, превышающих обменную емкость этих кислот. Предполагается, что высокая адсорбционная емкость гуминовых кислот для Fe^{3+} и Al^{3+} может быть следствием адсорбционных процессов, протекающих с образованием полимерных комплексов ионов, а адсорбция Fe^{3+} и Cu^{2+} протекает через восстановление до Fe^{2+} и Cu^{1+} . Устойчивость комплексов гуминовых кислот с металлами описывается другим рядом, несколько отличающимся от ряда активности адсорбции /888/:



Установлена более высокая сорбционная и фиксирующая способность фульвокислот по сравнению с гуминовыми. Присутствие остаточной кислотности в органо-минеральных комплексах свидетельствует о неполном участии кислых функциональных групп в связывании металлов /889/.

Большую роль играют фульвокислоты в мобилизации железа и алюминия в торфах. В сильно кислой среде железо и алюминий мигрируют в форме комплексных соединений фульвокислот с ионами Fe^{3+} и Al^{3+} , кото-

рые устойчивы лишь в присутствии щелочей /890/. Фульвокислоты не только образуют подвижные комплексы с алюминием и железом, они также участвуют в образовании тонкодисперсных или осаждаемых коллоидальных ассоциаций с гидроокисями этих металлов. Подвижные комплексы могут превращаться в коллоидальные под влиянием ионов кальция. Коллоидальные ассоциации – форма накопления комплексов в почвах /891/. Логарифм констант устойчивости комплексов фульвокислот рК при рН = 3,0 составляет 6,1 для Fe^{3+} , 3,7 для Al^{3+} , для Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} рК находятся в пределах 1,9–3,3 /892/.

Установление структуры комплексов затруднено вследствие сложности строения гуминовых кислот. Состояние металла в комплексе варьируется: так, в синтетических гуминовых комплексах, полученных при рН 2,8, железо находится в двух- и трехвалентных формах, а при рН 4,0 двухвалентное железо присутствует только в следовых количествах. В процессе гумификации трехвалентное железо восстанавливается до двухвалентного и входит во внутреннюю сферу комплекса, кроме того, оно связывается и функциональными группами внешней сферы /893/. Гуминовые вещества сапропелей также взаимодействуют с железом, в комплексообразовании принимают участие различные фракции гуминовых веществ /888/.

Взаимодействие с ионами металлов существенно изменяет свойства гуминовых кислот. Увеличиваются средние молекулярные массы, по-видимому, за счет образования мостиков из ионов металлов между молекулами фульвокислот. Комплексообразование приводит к уменьшению интенсивности флюоресценции двух характерных пиков при 360 и 465 нм и сдвигу пика 360 нм в сторону больших значений длин волн /894/.

Гуминовые кислоты связывают не только катионы, но и анионы: так, при рН ниже 6,5 они сорбируют значительные количества фтора. Предполагается, что этот процесс имеет место при растворении фторсодержащих алюмосиликатов, нерастворившаяся часть затем входит в минеральный компонент гуминовых препаратов /895/.

Фульвокислоты имеют более высокую емкость поглощения по йоду, чем гуминовые кислоты. Гумусовые кислоты образуют 2–3 формы соединений с йодом. Часть йода – от 7 до 23% – способна обменивать йод на хлор и поэтому является биологически доступной для растений /896/.

Гуминовые кислоты играют определенную роль в сорбции фосфатов почвами.

Полное или частичное удаление органического вещества из почв вызывает изменение сорбции фосфат-ионов, причем органическое вещество может оказывать защитное действие для фосфатов по отношению к минеральной части почвы /897/.

Значительная доля природных радионуклидов находится в связанном состоянии с гумусовыми веществами. До 80% полония-210 прочно связа-

ны с гумусом и другими соединениями. При искусственном внесении радионуклидов в почву преобладающее их количество также поглощается компонентами гумуса /898/.

Важное направление сорбционных процессов в почве – сорбция гуминовых кислот глиной. Адсорбция гуминовых кислот глиной приводит к увеличению емкости обмена катионов (ЕОК). При этом величина ЕОК образованного комплекса близка к сумме ЕОК соответствующего минерала и гуминовой кислоты /899/. Насыщенные основаниями гуминовые кислоты способны необратимо адсорбироваться глинистыми частицами сплошной пленкой независимо от знака заряда на этих частицах, а ненасыщенные – адсорбируются только по месту расположения положительных зарядов /900/. Таким образом, степень насыщения определяет механизм и прочность связи гуминовых кислот с глинами.

Гуминовые кислоты способны аккумулировать азот, что является важным фактором обеспечения плодородия почв. При пропуске молекулярного азота через 0,1% водные растворы гуминовых кислот обнаружено /901/ образование аммиака, который частично поглощался кислотами и содержался в газообразной фазе. Азот внесенных в почву удобрений на 30–70% связывается преимущественно фульвокислотами, гуминовыми кислотами и негидролизуемым остатком /902/. Взаимодействие гуминовых кислот с соединениями азота может использоваться при реабилитации территорий, загрязненных ракетными топливами и их остатками, азотсодержащими гербицидами и регуляторами роста растений.

Загрязнение почв пестицидами и гербицидами оказывает влияние на состояние гуминовых кислот. На загрязненных участках содержание свободных гуминовых кислот снижается /903/. Гуминовые вещества могут усиливать небиологическую деградацию пестицидов, быть носителями пестицидов и способствовать их выносу из почвенного профиля. Растворимость ДДТ в растворе гумата натрия в 20 раз выше растворимости в воде /904/.

Гуминовые кислоты – активные сорбенты гербицидов различных химических классов. Гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумин в сумме обеспечивают до 74% сорбции пиклорама /905/. Триазиновые гербициды – прометон, метопротин и замещенные мочевины – монурон и фенурон образуют комплексы с гуминовыми кислотами за счет переноса заряда, образования водородных связей. Образование ионных связей обнаружено только в случае триазинов. По степени адсорбции гербициды располагаются в ряд: прометон > монурон > фенурон /906/. На адсорбцию оказывают влияние катионы, которые связаны с гуминовой кислотой /907/. Как правило, связывание пестицидов и гербицидов гуминовыми кислотами понижает активность, но более продолжительное время сохраняет их от разложения.

Антивирусная активность гуминовых кислот может быть обусловлена низкомолекулярными фенолами, которые присутствуют в гидролизатах гуминовых кислот /908/. Проявление фенолами антивирусной активности – явление распространенное.

Имеется положительный практический опыт по применению щелочного водного экстракта гумата аммония для очистки кислых сточных вод ТЭЦ от ванадия, а также железа и никеля /909/. Оказалось, что для полного удаления железа pH смеси должен быть около 3, ванадия – от 4 до 5, никеля – от 7 до 8. Ступенчатое выделение металлов из сточных вод заключается в последовательном отделении коллоидных осадков этих металлов в виде гуматов и соосажающихся гидроксидов при соответствующих pH. При pH 4,5 осаждается 97% ванадия. Обезвоженные осадки гуматов содержат 39% ванадия. Утверждается, что таким образом можно удалить ионы всех тяжелых металлов. Эффект комплексного использования бурого угольных препаратов обеспечивается образованием водонерастворимых гуматов, гидроксидов, а также физической адсорбцией ионов металлов на развитой поверхности угольных частиц и осажденных гуматов.

Практический интерес представляет связывание ионов железа водными растворами гуматов. Абсолютная масса образующегося осадка гумата железа максимальна при контакте стоков с концентрированными растворами гуматов. Лучшие результаты наблюдаются при pH 4,2 и pH 1,0. Степень связывания железа при этих условиях также максимальна и составляет 80–87% /910/.

Исследовалась возможность использования гуминовых веществ, полученных из торфа, для поглощения тяжелых металлов, включая радиоактивные. Положительные результаты достигаются для наиболее экологически опасных солей свинца, стронция, а также урана и меди /911/. Обнаружено значительное сверхэквивалентное поглощение металлов, составляющее около 20 мг металла на 1 г гуминовых кислот /912/.

Механохимические процессы активно используются и для экологизации технологии получения гуминовых препаратов. Обычные гидрохимические технологии получения гуматов включают последовательность операций: измельчение угля, смешение его с двадцатикратным избытком водного раствора гидроксида натрия, проведение реакции нейтрализации гуминовых кислот и растворения гуматов при температуре до 130°C при перемешивании, охлаждении и выдерживании смеси в течение суток для завершения процесса, выделение гумата из растворной части выпариванием. Аналогичный способ используется, например, для получения органо-минеральных удобрений /913/.

Гуминовые соединения могут использоваться во многих случаях, как в жидком, так и в твердом виде /914/. Иногда отделение балласта из гуматных препаратов также не является необходимым. Разрабатываемые в последние годы способы твердофазного механохимического получения /915/,

916/ позволяют резко снизить затраты на изготовление гуматных продуктов. Препятствием остается высокая концентрация щелочей, которые приходится вводить в препарат для получения препаратов.

Механохимическая технология изготовления гуматов ориентирована на проведение процесса в твердой фазе при механической обработке смесей порошков бурого угля и минимального количества щелочных реагентов. Малощелочные гуминовые препараты не выделяют в раствор наиболее высокомолекулярные фракции гуминовых соединений, подавляющие функции печени животных, и могут использоваться в качестве кормовых добавок в животноводстве и птицеводстве. Исследования показывают возможность повышения продуктивности животных и птицы на 10% и повышения эффективности использования кормов на 20–30%. Механохимические процессы выгодно отличаются малым числом технологических операций – в данном случае, например, возможно получение продукта за одну операцию, путем обработки смеси порошков бурого угля и твердой щелочи в механохимическом реакторе. Отсутствие в технологии растворов позволяет избежать образования жидких отходов и создать экологически чистое производство. Модифицирование гуматов, например сульфирование, можно проводить одновременно с получением.

Технически процессы ориентированы на использование в качестве механохимических реакторов проточных мельниц-активаторов виброцентробежного типа ВЦМ /917/. Интенсивность механического воздействия на вещество в таких реакторах, характеризующаяся ускорением воздействующих тел, например мелющих шаров, достигает 180 м/с^2 . Производительность реакторов может достигать 3,5 т продукта в час, что достаточно для многих реальных производств.

9.5. Другие направления использования механохимии

Возможность с помощью механохимической активации разрушать клетки болезнетворных микробов /918/ и микроорганизмы используется для обеззараживания и дегельминтизации сточных вод. В обрабатываемой воде яйца гео- и биогельминтов разрушаются, концентрация активного и остаточного хлора – реагента для обеззараживания – уменьшается /919, 920/. Эффект обеззараживания используется также при изготовлении комплексных суспензионных удобрений, способных перекачиваться насосами. В качестве органической части, составляющей до 6% массы суспензии, в них вводятся остатки биоочистки воды /921, 922/.

Методы, аналогичные разработанным для очистки стоков, часто реализуются и для очистки газовых выбросов. Водную щелочную суспензию активированного оксида магния предложено использовать для очистки газовых выбросов тепловых электростанций от диоксида серы /923, 924/.

С развитием промышленности, особенно транспорта, постоянно возрастает степень загрязнения атмосферы монооксидом углерода. Одно из направлений борьбы с этим загрязнением – разработка механохимических технологий конверсии монооксида углерода /925/, в том числе для приготовления катализаторов дожигания на основе оксида меди /926, 927/.

Возможно, что механохимические методы окажутся эффективными для получения синтетического камня – твердого вещества для захоронения радиоактивных загрязнений. Имеются сведения о повышении эффективности синтеза титанитов с помощью механохимической активации /928/.

Большие надежды в поддержании чистоты окружающей среды связывают с развитием водородной энергетики. Механохимические методы, в частности механическое сплавление порошков металлов, используются при получении поглощающих систем для аккумуляирования водорода. Получены сплавы в системах железо-титан /929/, никель-алюминий-мишметалл /930/, композитные частицы сплава железо – титан с медным покрытием /931/. Наиболее широко в спектре механохимически получаемых материалов для водородной энергетики представлены сплавы на основе магния /932, 933/. Механохимические методы использовались для введения в магниевые системы различных каталитических добавок металлов – церия, железа, никеля, кобальта, титана, ванадия, ниобия, хрома /934–936/. С помощью интенсивной механической обработки в металл вводятся гетерогенные добавки интерметаллидов, например LaNi_5 /937/ или FeTi /938/. Только механическими методами удалось получить композитные материалы, содержащие в качестве добавки соли – трихлорид хрома /939/, хлорид и фторид натрия /940/, углерод /941/. Предельное содержание водорода в материалах с углеродом в качестве добавки достигает 6 вес. %, а в материалах с трихлоридом хрома превышает 6 вес. %.

Необходимость развития экспресс-методов мониторинга окружающей среды стимулирует работы по созданию новых чувствительных элементов – датчиков присутствия ионов в воде и газов в стоках. Чувствительным элементом может выступать композитный материал, обладающий электропроводностью, зависящей от содержания в исследуемой среде измеряемого компонента. Разрабатываются механохимические методы получения таких композитных материалов, например, для датчиков ионов лития /942/, оксидов азота, хлора /943/, диоксида серы /944, 945/. Механически разупорядоченные материалы, обладающие электропроводностью и чувствительностью к некоторым газовым компонентам, например к кислороду /946/, монооксиду азота /947/, водороду /948/ могут использоваться для создания газовых сенсоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимические методы в настоящее время используются для решения экологических задач в различных областях, среди которых основными являются:

- переработка минерального, возобновляемого растительного, пищевого сырья и сокращение отходов;
- переработка техногенного сырья, в том числе в строительные материалы;
- создание малоотходных твердофазных химических технологий;
- очистка воды и атмосферы.

В некоторых случаях применение механохимических методов позволяет разработать технологии нового экологического уровня. Возможность отказаться от применения растворителей в технологических процессах и использовать вместо реакций в растворах твердофазные превращения исключает источники образования жидких загрязнений. Особенно эффективны новые твердофазные технологии для переработки органических и неорганических отходов различных производств, когда продукты можно использовать, например, в составе вяжущих материалов или для кормопроизводства. Продукция, получаемая с помощью новой технологии, также обладает существенными экологическими преимуществами. Например, получаемые биологически активные препараты подвергаются меньшему химическому воздействию по сравнению с экстракционными методами выделения, сохраняют близкий к исходному натуральному состав и оказываются более приемлемыми для животных.

Дальнейшее использование механохимических методов, по-видимому, будет связано с успехами в конструировании механохимических активаторов твердых веществ, реакторов для проведения взаимодействия в твердых смесях и обработки пульп.

Настоящий обзор базируется на материалах компьютерного банка данных «Прикладная механохимия» Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск). В банке содержатся литературные ссылки и сведения о 600 механохимических технологиях, разработанных в последние 25 лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Balaz, P. Mechanochemistry in extractive metallurgy – the modern science with an old routes // *Acta Metalurgica Slovača. Spec. Issue.* – 2001. – Vol. 4, N 1. – P. 23–28.
2. Болдырев, В. В. Об истории развития механохимии в Сибири // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2002. – Т. 10, № 1. – С. 3–12.
3. Takacs, L. Carey Lea, the first mechanochemist // *J. Materials Sci.* – 2004. – Vol. 39. – P. 4987–4993.
4. Carey, Lea M. Six samples of silver showing effect of light and chemicals // *Amer. J. Sci.* – 1891. – Vol. 141. – P. 259–267.
5. Флавицкий, Ф. М. О новом методе аналитических испытаний между твердыми веществами // *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва.* – 1902. – Т. 34. – С. 8–11.
6. Исаков, П. М. Качественный анализ руд и минералов методом растирания порошков // *Науч. бюллетень Ленингр. ун-та.* – 1948. – № 21. – С. 3.
7. Болдырев, В. В. Применение метода растирания для анализа полиметаллических руд / В. В. Болдырев, Г. В. Сакович, Л. К. Яковлев // *Сообщение о научных работах членов Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева.* – М., 1953. – Вып. 3. – С. 31.
8. Болдырев, В. В. Применение различных методов разложения минералов при анализе их методом растирания / В. В. Болдырев, Ю. Е. Еремеева // *Учен. зап. Томского гос. ун-та.* – 1959. – № 29. – С. 121–123.
9. Болдырев, В. В. Изучение скорости реакций иодидов щелочных металлов с солями свинца при растирании / В. В. Болдырев, Ю. Е. Еремеева // *Там же.* – С. 27–30.
10. Сухих, В. А. Вопросы изучения взрывчатых веществ : сб. науч. тр. / В. А. Сухих, Ю. Б. Харитон. – М., 1947. – С. 177–200.
11. Холево, Н. А. Чувствительность взрывных веществ к удару // *Труды Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова.* – 1946. – № 10. – С. 91.
12. Каргин, В. А. Краткие очерки по физикохимии полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – М. : Химия, 1967. – 129 с.
13. Бутягин, П. Ю. О природе механической деструкции полиметилметакрилата // *Высокомолекуляр. соединения. А.* – 1967. – Т. 9, № 1. – С. 136–142.
14. Болдырев, В. В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР // *Механохимический синтез в неорганической химии : сб. науч. тр.* – Новосибирск : Наука, 1991. – С. 5–32.
15. Бутягин, П. Ю. Кинетика и природа механических реакций // *Успехи химии.* – 1971. – Т. 40, № 11. – С. 1935.
16. Бутягин, П. Ю. Разупорядочение структуры и механические реакции в твердых телах // *Успехи химии.* – 1984. – Т. 53, № 11. – С. 1769.

17. Жаров, А. Образование аминокислот и их амидов при деформации солей карбоновых кислот под высоким давлением // Успехи химии. – 1984. – Т. 53. – С. 236.
18. Журков, С. Н. Проблема прочности твердых тел // Вестн. АН СССР. – 1957. – Т. 11, № 1. – С. 78–82.
19. Регель, В. Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. – М.: Наука, 1975. – 559 с.
20. Русанов, А. И. Термодинамические основы механохимии // Журн. общей химии. – 2000. – Т. 70, № 7. – С. 1353–1360.
21. Русанов, А. И. Тепловые эффекты в механохимии // Журн. общей химии. – 2002. – Т. 72, № 3. – С. 353–372.
22. Об изменении нефелина в процессе сверхтонкого измельчения / Г. М. Гусев, В. М. Кляровский, Л. Т. Ковалева, Г. М. Рылов // Механохимические явления при сверхтонком измельчении / ред. В. М. Кляровский, В. И. Молчанов. – Новосибирск: Изд-во Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1971. – С. 62.
23. Молчанов, В. И. Физические и химические свойства дисперсных минералов / В. И. Молчанов, Т. С. Юсупов. – М.: Недра, 1981. – 201 с.
24. Болдырев, В. К вопросу о механизме разложения броматов и нитритов щелочных металлов под действием ударной волны / В. Болдырев, Э. Зарко, А. Дерибас // Химия высоких энергий. – 1967. – Т. 1, № 2. – С. 177–180.
25. Болдырев, В. В. Механохимия твердых неорганических веществ / В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 10. – С. 1835–1856.
26. Болдырев, В. В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13, № 6. – С. 1411–1421.
27. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986. – 305 с.
28. Болдырев, В. В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1983. – 64 с.
29. Boldyrev, W. Der Mechanismus der tribochemischen Zerlegung anorganischer Salze // Z. Phys. Chem. – 1975. – Bd 256, N 2. – S. 342–348.
30. Boldyrev, W. Reaktionsursachen in der Tribochemie / W. Boldyrev, G. Heinicke // Z. Chem. – 1979. – Jg. 19, N 10. – S. 353–362.
31. Буянов, Р. А. Механизм дезактивации гетерогенных катализаторов // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28, № 1. – С. 157–165.
32. Молчанов, В. В. Механохимия катализаторов / В. В. Молчанов, Р. А. Буянов // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 5. – С. 476–489.
33. Лаптева, Е. С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации / Е. С. Лаптева, Т. С. Юсупов, А. С. Бергер. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986. – 305 с.
34. Кулебакин, В. Г. Применение механохимии в гидрометаллургических процессах. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 245 с.
35. Паэ, А. О некоторых эффектах, возникающих при дезинтеграторном диспергировании кварца / А. Паэ, Л. Я. Уйбо, И. А. Хинт // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 199, № 1. – С. 66–68.
36. Hint, J. Zur tribomechanischen Aktivierung von Festkörpern unter Anwendung hoher mechanischer Energien // Silikattechnik. – 1970. – Bd 21, N 4. – S. 116–121.
37. Хинт, И. А. Основы производства силикатных изделий. – М.-Л.: Госстройиздат, 1962. – 601 с.

38. Власова, М. В. Электронный парамагнитный резонанс в механохимически разрушенных твердых телах / М. В. Власова, Н. Г. Казакей. – Киев : Наукова Думка, 1979. – 201 с.
39. Широков, Ю. Г. Вопросы кинетики и катализа. – Иваново, 1984. – С. 3–9.
40. Механическая активация при тонком и сверхтонком помоле ряда материалов в многоступенчатой высокоскоростной мельнице ударно-отражательного действия / В. П. Блиничев, П. Л. Туюмжан, Н. В. Клочков [и др.] // Материалы V всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел, (Таллин, окт. 1975 г.). – Таллин, 1977. – С. 134–142.
41. Ермаков, А. Е. Физика металлов и металловедение. – Свердловск, 1976. – 42 с.
42. Гутман, Э. М. Механохимия и защита металлов от коррозии. – М. : Металлургияиздат, 1981. – 220 с.
43. Браницкий, Г. Б. Гетерогенные химические реакции : сб. науч. тр. / Г. Б. Браницкий, В. В. Свиридов. – Минск : Высш. шк., 1960. – С. 20–25.
44. Lomovsky, O. I. Applied mechanochemistry: analysis of computer bank data // Proceedings 1st International Conference on Mechanochemistry (Košice, March 23–26, 1993). – Cambridge, 1995. – Vol. 2. – P. 190–192.
45. Ivanov, E. Materials and process design through mechanochemical routes / E. Ivanov, C. Suryanarayana // J. Materials Synthesis Processing. – 2000. – Vol. 8, N 3/4. – P. 235–244.
46. Bridgman, P. W. The compression of sixty-one solid substances to 2500 kg/cm² determined by a new rapid method // Proc. Amer. Acad. of Sci. – 1944–1948. – P. 59–74.
47. Rooyms, C. J. M. Chemical processes in high-pressure systems // Reactivity of Solids : Proc. 6th Int. Symp. on Reactivity of Solids (Schenectady, 1968). – N.Y. : Wiley – Inters, 1969. – P. 743–754.
48. Komatsu, W. Role of contacts in solid state reactions // Reactivity of Solids : Proc. 5th Int. Symp. on Reactivity of Solids (Munich, 1963). – Amsterdam : Elsevier, 1964. – P. 576.
49. Poch, W. Die Beschleunigung additiver Festkörperreaktion durch hohen Druck // Reactivity of Solids : Proc. 6th Int. Symp. on Reactivity of Solids (Schenectady, 1968). – N.Y. : Wiley – Inters, 1969. – P. 827–832.
50. Позин, М. Е. О некоторых основных реакциях процесса окисления сульфидных руд / М. Е. Позин, А. М. Гинстлинг, В. Печковский // Журн. прикл. химии. – 1954. – Т. 27, № 12. – С. 1237–1243.
51. Drickamer, H. G. Electronic Transitions and the high pressure chemistry and physics of solids / H. G. Drickamer, C. Frank. – London : Chapman and Hall, 1973. – 211 с.
52. Gilman, J. J. Shear induced metallization // Philosophical Magazine. – 1993. – Vol. 67, N 2. – P. 207–214.
53. Katrusiak, A. High-pressure X-ray diffraction study of 2-methyl-1,3-cyclopentanedione crystals // High Pressure Res. – 1991. – Vol. 6. – P. 155–267.
54. Katrusiak, A. High-pressure X-ray diffraction studies on organic crystals // Cryst. Res. Techn. – 1991. – Vol. 26. – P. 523–531.
55. Katrusiak, A. Geometric effects of H-atoms disordering in hydrogen-bonded ferroelectrics // Phys. Rev. – 1993. – Vol. 48B. – P. 2992–3002.
56. Katrusiak, A. Macroscopic and structural effects of hydrogen-bond transformations // Cryst. Rev. – 1996. – Vol. 5. – P. 133–180.

57. Boldyreva, E. High-pressure studies of the anisotropy of structural distortion of molecular crystals // *J. Mol. Structure.* – 2003. – Vol. 647. – P. 159–179.
58. Boldyreva, E. V. High-pressure induced structural changes in molecular crystals preserving the space group symmetry: anisotropic distortion isosymmetric polymorphism // *Crys. Engineer.* – 2004. – Vol. 6, N 4. – P. 235–254.
59. The formation of paracetamol (acetaminophen) adducts with hydrogen-bond acceptors / I. D. H. Oswald, D. R. Allan, P. A. McGregor [et al.] // *Acta Cryst. B Struct. Sci.* – 2002. – Vol. 58. – P. 1057–1066.
60. Boldyreva, E. V. Structural distortion of the α , β , and γ -polymorphs of glycine on cooling / E. V. Boldyreva, T. N. Drebuschak, E. S. Shutova // *Z. Krist.* – 2003. – Vol. 218. – P. 366–376.
61. Boldyreva, E. V. A comparative study of pressure-induced lattice strain of α and γ polymorphs of glycine / E. V. Boldyreva, H. Asbahs, H. Weber // *Ibid.* – P. 231–236.
62. Alpha-Glycine under high pressures: a Raman scattering study / C. Murli, S. M. Sharma, S. Karmakar, S. K. Sikka // *Physica B.* – 2003. – Vol. 339, N 1. – P. 23–30.
63. Goryainov, S. V. A reversible pressure-induced phase transition in β -glycine at 0.76 GPa / S. V. Goryainov, E. N. Kolesnik, E. V. Boldyreva // *Physica B: Physics of Condensed Matter.* – 2005. – Vol. 357, N 3–4. – P. 340–347.
64. Действие высокого давления на кристаллический глицин: образование ранее неизвестной полиморфной модификации / Е. Болдырева, С. Ивашевская, Н. Сова [и др.] // *Докл. РАН.* – 2004. – Т. 396, № 3. – С. 358–361.
65. Effect of hydrostatic pressure on the γ -polymorph of glycine. 1. A polymorphic transition into a new δ -form / E. V. Boldyreva, S. N. Ivashevskaya, H. Sowa [et al.] // *Z. Krist.* – 2005. – Vol. 220. – P. 50–57.
66. The role of hydrogen bonds in the pressure-induced structural distortion of 4-hydroxycetanilide crystals / E. V. Boldyreva, T. P. Shakhshneider, H. Ahsbahs [et al.] // *Polish J. Chem.* – 2002. – Vol. 76. – P. 1333–1346.
67. Boldyreva, E. V. Distortion of crystal structures of some Co^{III} ammine complexes. III. Distortion of crystal structure of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ at hydrostatic pressures up to 3.5 GPa / E. V. Boldyreva, D. Yu. Naumov, H. Ahsbahs // *Acta Cryst. B.* – 1998. – Vol. 54. – P. 798–808.
68. Effect of high pressure on the infrared spectra of solid nitro- and nitrito-cobalt(III) ammine complexes / E. V. Boldyreva, E. V. Burgina, V. P. Baltakhinov [et al.] // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – P. 931–937.
69. Effect of high pressure on the polymorphs of paracetamol / E. V. Boldyreva, T. P. Shakhshneider, H. Ahsbahs [et al.] // *J. Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2002. – Vol. 68. – P. 437–452.
70. Валентное состояние водорода в гидридах интерметаллических соединений / К. Н. Семененко, В. В. Бурташева, Н. Яковлева, Е. А. Ганич // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 1998. – № 2. – С. 214–217.
71. Goryainov, S. Crystalline genesis and morphology / S. Goryainov, M. Smirnov, Y. M. Miroshnichenko // *Proceedings International Conference (St. Petersburg, 17–22 sept., 2001).* – St.-Petersburg, 2001. – P. 128–129.
72. Ovsyuk, N. N. Mechanism of occurrence of soft mode at proper ferroelastic phase transitions – art. no. 012102 / N. N. Ovsyuk, S. V. Goryainov // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 6601, N 1. – P. 2102.

73. Low-temperature anomalies of infrared band intensity and high-pressure transformations of edingtonite / S. V. Goryainov [et al.] // Proceedings 6th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (Thessalonica, Greece, June 3–7, 2002). – Athens, 2002. – P. 126–127.
74. Zeto, R. Kinetics of the GeO₂ (quartz) to GeO₂ (rutile) transformation at pressure to 30 kbar / R. Zeto, R. Roy // Reactivity of Solids : Proc. 6th Int. Symp. on Reactivity of Solids (Schenectady, 1968). – N.Y. : Wiley – Inters, 1969. – P. 803–810.
75. Dachille, F. Influence of displavive-shearing stresses on the kinetics of reconstructive transformations effected by pressure in range 0-100000 bars / F. Dachille, R. Roy // Proceedings of 4th International Symposium on the Reactivity of Solids (Amsterdam, 1960). – Amsterdam : Elsevier, 1961. – P. 502–510.
76. Неверов, В. В. Пластические движения и перемешивание в деформируемых смесях металлов / В. В. Неверов, П. П. Житников // Изв. вузов. Физика. – 1994. – Т. 2, № 1. – С. 10–15.
77. Неверов, В. В. Образование соединений и твердых растворов при пластической деформации двойных смесей элементов / В. В. Неверов, В. Н. Буров, П. П. Житников // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1983. – Вып. 5, № 12. – С. 54–62.
78. Жаров, А. А. Химические превращения твердого акриламида в условиях деформации при давлениях до 8 ГПа / А. А. Жаров, Н. Д. Чистотина // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 299, № 5. – С. 1158–1161.
79. Дадали, А. А. Кинетические закономерности радикальных процессов, стимулированных сдвиговой деформацией под давлением / А. А. Дадали, И. П. Ластенко, А. Л. Бучаченко // Хим. физика. – 1988. – Т. 7, № 1. – С. 74–77.
80. Исследование реакционной границы раздела в ходе топомимических реакций методами дифрактометрии синхротронного излучения / Ю. А. Гапонов, Н. З. Ляхов, Б. П. Толочко, В. В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – Вып. 3, № 8. – С. 22–27.
81. Lyakhov, N. Mechanical activation and reactivity of solids // Proceedings of the 2nd Japan-Soviet Symposium on Mechanochemistry (Tokyo, 22–24 March 1988). – Tokyo, 1988. – P. 59–62.
82. Павлюхин, Ю. Т. Исследование дефектообразования при механической активации в оксидных системах методом ЯМР / Ю. Т. Павлюхин, Я. Я. Медиков, В. В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1981. – Вып. 11, № 4. – С. 11–16.
83. Pavlukhin, Y. T. On the consequences of mechanical activation of zinc and nickel ferrites / Y. T. Pavlukhin, Ya. Ya. Medikov, V. V. Boldyrev // J. Solid State Chem. – 1984. – Vol. 53, N 2. – P. 155–160.
84. Pavlukhin, Y. T. Mechanical activation of closed-packed inorganic crystals / Y. T. Pavlukhin, Ya. Ya. Medikov, V. V. Boldyrev // Rev. Solid State Sci. – 1988. – Vol. 2, N 2. – P. 603–621.
85. Heegn, H. Stressing of solids by fine grinding and mechanical activation // Proceedings of the 1st International Conference on Mechanochemistry (Kosice, 1989). – Kosice, 1989. – P. 11.
86. Maurice, D. R. Modelling of mechanical alloying. Part I Deformation, coalescence and fragmentation mechanism / D. R. Maurice, T. H. Courtney // Metal. Materials Trans. – 1990. – Vol. 21A. – P. 289.
87. Courtney, T. H. Process modelling of mechanical alloying (Overview) // Materials Transact. – 1995. – Vol. 36, N 2. – P. 110–123.

88. Gaffet, E. Formation of nanostructural materials induced by mechanical processing (Overview) / E. Gaffet, A. Abdellaoui, N. Malhouroux-Gaffet // *Japan Institute Met.* – 1995. – Vol. 36, N 2. – P. 198–209.
89. Phenomenological approach to mechanochemical processes / F. Delogu, C. Deidda, G. Mulas [et al.] // *J. Materials Sci.* – 2004. – Vol. 39. – P. 5121–5124.
90. Уракаев, Ф. Х. Термодинамическая трактовка механохимических реакций на фрикционном контакте обрабатываемых частиц в шаровых мельницах // *Трение и износ.* – 1980. – Т. 1, № 6. – С. 1078–1081.
91. Уракаев, Ф. Х. Описание процесса обработки частиц в дезинтеграторе / Ф. Х. Уракаев, И. Л. Жогин, Е. Л. Гольдберг // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1985. – Вып. 3, № 8. – С. 124–131.
92. Жогин, И. Л. Описание движения частиц в дезинтеграторе / И. Л. Жогин, Ф. Х. Уракаев // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1985. – Вып. 4, № 11. – С. 129–132.
93. Urakaev, F. Kh. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: 1. Theory / F. Kh. Urakaev, V. V. Boldyrev // *Powder Technology.* – 2000. – Vol. 107, N 2. – P. 93–107.
94. Urakaev, F. Kh. Item 2. Applications of the theory. Experiment / F. Kh. Urakaev, V. V. Boldyrev // *Powder Technology.* – 2000. – Vol. 107, N 3. – P. 197–206.
95. Исследование химических реакций при разрушении кристаллов неорганических солей / В. В. Болдырев, В. З. Регель, Ф. Х. Уракаев [и др.] // *Докл. АН СССР.* – 1975. – Т. 221, № 3. – С. 634–637.
96. Изучение механизма механохимического разложения твердых неорганических соединений / Ф. Х. Уракаев, В. В. Болдырев, О. Ф. Поздняков, В. З. Регель // *Кинетика и катализ.* – 1977. – Т. 18, № 2. – С. 350–358.
97. Goldberg, E. L. Conceptual grinding activation model / E. L. Goldberg, S. V. Pavlov // *Proceedings Second World Congress on Particle Technology (Kyoto, 1990).* – Kyoto : Jap. Soc. Part. Techn., 1990. – P. 507–515.
98. Boldyrev, V. V. Interrelation between fine grinding and mechanical activation / V. V. Boldyrev, S. V. Pavlov, E. L. Goldberg // *Int. J. Mineral Processing.* – 1996. – Vol. 44–45. – P. 181–185.
99. Boldyrev, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation // *Materials Sci. Forum.* – 1996. – Vol. 225–227. – P. 511–520.
100. Butyagin, P. Y. Mechanical disordering and reactivity of solids // *Advances in Mechanochemistry. Physical and Chemical Processes under Deformation. Chemistry Reviews.* – 1998. – Vol. 23, pt 2. – P. 91–165.
101. Гайнутдинов, И. Э. Моделирование методом молекулярной динамики структурного состояния твердого тела при механической активации / И. Э. Гайнутдинов, Ю. Т. Павлюхин, В. В. Болдырев // *Журн. физ. химии.* – 2001. – Т. 75, № 7. – С. 1283–1291.
102. Balaz, P. Mechanicka activacia v procesoch extrakčing metalurgie. – Bratislava : Veda, 1997. – P. 1–223.
103. Болдырев, В. В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. – Новосибирск : Наука, 1983. – 64 с.
104. Хайнике, Г. Трибохимия. – М. : Мир, 1987. – 584 с.
105. Schrader, R. Änderung der Reaktionsfähigkeit von Festkörpern durch vorhegehende mechanische Bearbeitung / R. Schrader, B. Hoffmann // *Festkörperchemie: Beiträge aus Forschung und Praxis* / ed. V. Boldyrev, K. Meyer. – Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1973. – S. 522–544.

106. Павлюхин, Ю. Т. Изменение катионного распределения в ферритах-шпинелях в результате их механической активации / Ю. Т. Павлюхин, Я. Я. Медиков, В. В. Болдырев // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 266, № 6. – С. 1420–1422.
107. Павлюхин, Ю. Т. Исследование магнитных свойств аморфных магнетиков ферритного состава с помощью эффекта Мёссбауэра / Ю. Т. Павлюхин, Я. Я. Медиков, В. В. Болдырев // Физика твердого тела. – 1983. – Т. 25, № 3. – С. 630–634.
108. Pavlukhin, Y. Magnetic and chemical properties of mechanically activated zinc and nickel ferrites / Y. Pavlukhin, Ya. Medikov, V. Boldyrev // Materials Res. Bull. – 1983. – Vol. 18, N 11. – P. 1317–1327.
109. Ермаков, А. Е. Твердофазные реакции, неравновесные структуры и магнетизм 3d-соединений с различным типом химической связи // Физика металлов и металловедение. – 1981. – Т. 20. – С. 5–42.
110. Исследование структурных изменений в механически и термически активированном халькопирите методом ЯГРС / К. Ткачева, В. Болдырев, Ю. Павлюхин, Р. Балаж // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – Вып. 2, № 5. – С. 9–13.
111. The synthesis and structure of nanocrystalline spinel-ferrite produced by high-energy ball-milling method / V. Šepelak, A. Rogachev, G. Steinicke [et al.] // Materials Sci. Forum. – 1997. – Vol. 235–238. – P. 139–144.
112. Mechanically induced cation redistribution in ZnFe_2O_4 and its thermal stability / V. Šepelak, K. Tkačova, V. Boldyrev [et al.] // Physica B. – 1997. – Vol. 234. – P. 617–619.
113. Šepelak, V. Magnetism of nanostructured mechanically activated and mechanosynthesized spinel ferrites / V. Šepelak, S. Wißmann, K. D. Becker // J. Magn. Magn. Materials. – 1999. – Vol. 203. – P. 135–137.
114. Šepelak, V. A temperature-dependent Mössbauer study of mechanically activated and non-activated zinc ferrite / V. Šepelak, S. Wißmann, K. D. Becker // J. Materials Sci. – 1998. – Vol. 33. – P. 2845–2850.
115. Structural disorder in the high-energy milled magnesium ferrite / V. Šepelak, D. Bababe, F. J. Litterst, K. D. Becker // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88. – P. 5884–5893.
116. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry / D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn // Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 53. – P. 1951–1953.
117. Ivanov, E. Synthesis and process characterization of mechanically alloyed icosahedral phase Mg-Zn-Al / E. Ivanov, B. Bokhonov, I. Konstanchuk // J. Materials Sci. – 1991. – Vol. 6. – P. 1409–1411.
118. Mechanochemical synthesis of icosahedral phases in Mg-Zn-Al and Mg / E. Ivanov, I. Konstanchuk, B. Bokhonov, V. Boldyrev // Reactivity of Solids. – 1989. – Vol. 7. – P. 167–172.
119. Механохимический синтез икосаэдрических фаз / Е. Ю. Иванов, И. Г. Констанчук, Б. Б. Бохонов, В. В. Болдырев // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 304, № 3. – С. 653–655.
120. Stage formation of quasi-crystals during mechanical treatment of cubic Frank-Kasper phase $\text{Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$ / B. Bokhonov, I. Konstanchuk, E. Ivanov, V. Boldyrev // J. Alloys Compounds. – 1992. – Vol. 187, N 1. – P. 207–214.
121. Hydriding properties of mechanically alloyed icosahedral phase $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ / I. Konstanchuk, E. Ivanov, B. Bokhonov, V. Boldyrev // J. Alloys Compounds. – 2001. – Vol. 319, N 1–2. – P. 290–295.

122. Механохимический синтез икосаэдрической фазы состава $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ и ее взаимодействие с водородом / И. Г. Констанчук, Е. Ю. Иванов, Б. Б. Бохонов, В. В. Болдырев // Журн. физ. химии. – 2001. – Т. 75, № 10. – С. 1880–1885.
123. Eckert, J. Formation of quasicrystals by mechanical alloying / J. Eckert, L. Schultz, K. Urban // Appl. Phys. Lett. – 1989. – Vol. 55, N 2. – P. 117–119.
124. Boldyrev, V. The Control of the Reactivity of Solids / V. Boldyrev, M. Bulens, B. Delmon. – Amsterdam : Elsevier Sci. Publ., 1979. – 229 p.
125. Дубинская, А. М. Механохимия лекарственных веществ (обзор) // Химико-фармацевт. журн. – 1989. – Т. 23, № 6. – С. 755–764.
126. Савицкая, А. В. Механическая активация сульфанометоксина при диспергировании / А. В. Савицкая, М. Л. Езерский // Коллоид. журн. – 1991. – Т. 53, № 6. – С. 1079–1083.
127. Shakhtshneider, T. Phase transformation in sulphathiazole during mechanical activation / T. Shakhtshneider, V. Boldyrev // Drug Develop. Ind. Pharm. – 1993. – Vol. 19, N 16. – P. 2055–2067.
128. Shakhtshneider, T. Mechanochemical synthesis and mechanical activation of drugs / T. Shakhtshneider, V. Boldyrev // Reactivity of Molecular Solids. – N.Y. : John Wiley & Sons, LTD, 1999. – P. 271–311.
129. Радикальные процессы в органических кристаллах при деформации сдвига под давлением / А. А. Дадали, И. П. Ластенко, В. В. Аксененков, А. Н. Иванов // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 1. – С. 166–175.
130. Дубинская, А. М. Свободные радикалы, возникающие при механической деструкции полипептидов // Высокомолекуляр. соединения. А. – 1984. – Т. 26, № 8. – С. 1665–1673.
131. Heinicke, G. Zur Kinetic der Reaction $Ni+4CO \leftrightarrow Ni(CO)_4$ bei tribomechanischer Bearbeitung des Nickels / G. Heinicke, H. Harenz, K. Sigrist // Z. Anorg. Chem. – 1967. – Bd 352, N 3–4. – S. 168–191.
132. Bade, S. Development of a new reactor for combined comminution and chemical reaction // Chem. Eng. Comm. – 1996. – Vol. 143. – P. 169–193.
133. Thiesen, P. Zum Tribochemischen Umsetzung von Gold und CO_2 mit Hilfe radiaktiver Markierung / P. Thiesen, G. Heinicke, E. Schober // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1970. – Bd 377. – S. 20–29.
134. Механические сплавы магния – новые материалы для водородной энергетики / В. В. Болдырев, Е. Ю. Иванов, И. Г. Констанчук [и др.] // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 286, № 2. – С. 385–388.
135. Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage / A. Stepanov, E. Ivanov, I. Konstantchuk, V. Boldyrev // J. Less-Common Met. – 1987. – Vol. 131. – P. 25–29.
136. Hydriding properties of mechanical alloys Mg-Ni / E. Ivanov, I. Konstantchuk, A. Stepanov, V. Boldyrev // Ibid. – P. 89–97.
137. Герасимов, К. Б. Кинетическая модель гидрирования магния с учетом динамики разрыва оксидной пленки / К. Б. Герасимов, Е. Л. Гольдберг, Е. Ю. Иванов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – Вып. 6, № 17. – P. 66–73.
138. Hydrogen absorption by nanocrystalline and amorphous Fe-Ti with palladium catalyst, produced by ball milling / L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tesser [et al.] // J. Materials Sci. – 1996. – Vol. 31, N 3. – P. 695–698.
139. Wasz, M. The effect of tin alloying on the structure of $LaNi_5$ / M. Wasz, P. B. Desch, R. Schwarz // Phil. Mag. A. – 1996. – Vol. 74, N 1. – P. 15–22.

140. Fujii, H. Effect of mechanical grinding under Ar and H₂ atmospheres on structural and hydriding properties in LaNi₅ / H. Fujii, S. Munehiro, K. Fujii // *J. Alloys Compounds*. – 2002. – Vol. 330. – P. 747–751.
141. Wang, W. Change in structure and hydrogen storage properties of La₂Mg₁₆Ni alloy after modification by mechanical grinding in tetrahydrofuran / W. Wang, C. Chen, L. Chen // *J. Alloys Compounds*. – 2002. – Vol. 339. – P. 175–179.
142. Bobet, J. Effect of reactive mechanical grinding on chemical and hydrogen sorption properties of the Mg+10 wt. % Co mixture / J. Bobet, B. Chevalier, M. Song // *J. Alloys Compounds*. – 2002. – Vol. 330. – P. 738–742.
143. Brass, A. Hydrogen absorption in a₂ + g titanium aluminides during mechanical grinding / A. Brass, J. Chene // *Scripta Materialia*. – 1998. – Vol. 39, N 11. – P. 1569–1575.
144. Imamura, H. Hydriding-dehydriding behavior of magnesium composites obtained by mechanical grinding with graphite carbon / H. Imamura, S. Tabata, K. Takesue // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2000. – Vol. 25, N 9. – P. 837–843.
145. Hong, T. W. Synthesis and hydrogenation behavior of Mg-Ti-Ni-H systems by hydrogen-induced mechanical alloying / T. W. Hong, Y. J. Kim // *J. Alloys Compounds*. – 2002. – Vol. 330–332. – P. 584–589.
146. Mulas, G. Mechanochemical study of the hydriding properties of nanostructured Mg₂Ni-Ni composites / G. Mulas, L. Schiffrini, G. Cocco // *J. Materials Res.* – 2004. – Vol. 19, N 11. – P. 3279.
147. Holtz, R.L. Hydrogen storage characteristics of ball-milled magnesium-nickel and magnesium-iron alloys / R. L. Holtz, M. Imam // *J. Materials Sci.* – 1999. – Vol. 34, N 11. – P. 2655–2663.
148. Kotano, I. Electron microscopy and hydriding properties of MgYNi₄ synthesized by mechanical alloying / I. Kotano, K. Yamada, M. Myamoto // *J. Alloys Compounds*. – 2002. – Vol. 330. – P. 292–295.
149. Констанчук, И. Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механохимическими методами / И. Констанчук, В. Болдырев, Е. Иванов // *Успехи химии*. – 1998. – Т. 67, № 1. – С. 75–86.
150. Köster, A. Über einige neue preparative Methode zur Darstellung fluchtige Chloride // *Angew. Chemie*. – 1957. – Bd 69. – S. 563–568.
151. Chin, Z. Instant formation of TiN by reactive milling of Ti in nitrogen / Z. Chin, T. Perug // *Materials Sci. Forum*. – 1997. – Vol. 235–238. – P. 73–78.
152. Chen, Y. Investigation of gas-solid reactions realized by ball milling / Y. Chen, J. Williams // *Materials Sci. Forum*. – 1996. – Vol. 225–227. – P. 545–553.
153. Эффект глубокой карбонизации диоксида при механической активации в среде CO₂ / А. М. Калинин, А. А. Политов, В. В. Болдырев [и др.] // *Докл. РАН*. – 2001. – Т. 378, № 2. – С. 233–237.
154. Еремин, А. Ф. Механическая активация фторида натрия. III. Особенности растворения активированного NaF / А. Ф. Еремин, Е. Л. Гольдберг, С. В. Павлов // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. – 1985. – Вып. 6, № 17. – С. 12–16.
155. Гольдберг, Е. Л. Механическая активация фторида натрия. II. Дислокационная структура активированного NaF / Е. Л. Гольдберг, А. И. Рыков, А. Ф. Еремин // *Там же*. – С. 7–11.
156. Варенцова, В. И. Механическая активация процесса коррозионного растворения галенита в системе пирит-галенит-хлорная кислота / В. И. Варенцова, В. К. Варенцов, В. В. Болдырев // *Докл. АН СССР*. – 1981. – Т. 258, № 3. – С. 639–642.

157. Варенцова, В. И. Влияние механической активации на электрохимическую коррозию халькопирита в процессе его взаимодействия с медью в растворе серной кислоты / В. И. Варенцова, В. В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1982. – Вып. 5, № 12. – С. 8–12.
158. Варенцова, В. И. Перспективы применения механической активации сульфидных минералов для интенсификации электрохимических процессов при выщелачивании / В. И. Варенцова, В. К. Варенцов, В. В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1983. – Вып. 5, № 12. – С. 114–119.
159. Варенцова, В. И. Интенсификация процессов в короткозамкнутых электрохимических системах методами механической активации / В. И. Варенцова, В. К. Варенцов, В. В. Болдырев // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 3. – С. 560–565.
160. Boldyrev, V. Hydrothermal reactions under mechanochemical action // Powder Technology. – 2002. – Vol. 122. – P. 247–254.
161. Корнеев, Н. И. Химия и технология алюмоорганических соединений. – М. : Химия, 1979. – 256 с.
162. Mechanically initiated reaction of aluminum with alkyl halides / S. Mori, O. Kuriyama, Y. Maki, Y. Tamai // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1983. – Vol. 492. – P. 201–207.
163. Grohn, H. Über die Umsetzung von Silicium und Tetrachlorcohlenstoff under Schwingmahlung / H. Grohn, R. Paudert // Chem. Tech. – 1958. – Bd 10. – S. 307–311.
164. Grohn, H. Mechanochemische Reactionen von Elementen der IV. Hauptgruppe mit einigen organischen Verbindungen / H. Grohn, R. Paudert // Z. Chem. – 1963. – N 3. – S. 89.
165. Boldyrev, V. V. Reactivity of solids and new technologies // Reactivity of Solids: Past, Present and Future. – Oxford : Blackwell Sci. Publ. Ltd., 1996. – P. 267–285.
166. Будников, П. П. Реакции в смесях твердых веществ / П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. – 3-е испр. и доп. изд. – М. : Стройиздат, 1971. – 488 с.
167. Koch, C. C. Research on metastable structures using high energy ball milling at North Carolina state university // Materials Trans. J.I.M. – 1995. – Vol. 36, N 2. – P. 85–95.
168. Григорьева, Т. Ф. Расширение области существования пересыщенных твердых растворов на основе никеля, получаемых механическим сплавлением / Т. Ф. Григорьева, В. В. Болдырев // Докл. РАН. – 1995. – Т. 340, № 2 – С. 195–197.
169. Григорьева, Т. Ф. Механохимический синтез интерметаллических соединений / Т. Ф. Григорьева, А. П. Баринаова, Н. З. Ляхов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 52–71.
170. The influence of structural relationship on extended solid solubility at mechanical alloying / T. F. Grigorjeva, A. P. Barinova, V. V. Boldyrev, E. Yu. Ivanov // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 101–103. – P. 17–24.
171. Bakker, H. Atomic disorder and phase transitions in intermetallic compounds by high-energy ball milling / H. Bakker, I. M. Di // Materials Sci. Forum. – 1992. – Vol. 88–90. – P. 27–32.
172. Zhou, G. F. Influence of mechanical milling on magnetic properties of intermetallic compounds / G. F. Zhou, H. Bakker // Materials Trans. J.I.M. – 1995. – Vol. 36, N 2. – P. 329–340.
173. Гусев, А. А. Природа процессов фазообразования при механическом сплавлении в системах медь-серебро, медь-железо и кобальт-цирконий : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04. – Новосибирск, 1993. – 130 с.

174. Образование пересыщенных твердых растворов в системе Fe-Cu при механо-сплавлении / С. Д. Калошкин, И. А. Томилин, Е. В. Шелехов [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 84, № 3. – С. 68–76.
175. Nadiv, S. Thermodynamic concept, kinetics and mechanism controlling solid-state mechanochemical reaction in particulate systems / S. Nadiv, L. Lin // Proceedings of the 10th International Symposium on Reactivity of Solids (Dijon, 1984). – Amsterdam : Elsevier, 1984. – P. 731–734.
176. Исследование микроструктуры пересыщенных твердых растворов, полученных механохимическим сплавлением / В. В. Болдырев, С. В. Цыбуля, С. В. Черепанова [и др.] // Докл. РАН. – 1998. – Т. 361, № 6. – С. 784–787.
177. Фазообразование и эволюция микроструктуры при механохимическом получении метастабильных твердых растворов / Т. Ф. Григорьева, С. В. Цыбуля, Г. Н. Черепанова [и др.] // Неорган. материалы. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 194–200.
178. Елсуков, Е. П. Механическое сплавление бинарных систем Fe-M (M = C, Si, Ge, Sn): кинетика, термодинамика и механизм атомного перемешивания / Е. П. Елсуков, Г. А. Дорофеев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10, № 1. – С. 59–68.
179. Твердофазные реакции в системе Fe-C при механическом сплавлении / Г. А. Дорофеев, Е. П. Елсуков, В. М. Фомин [и др.] // Там же. – С. 53–58.
180. Сегрегация sp-элементов на границах зерен наноструктуры α -Fe при механическом сплавлении / Е. П. Елсуков, Г. А. Дорофеев, В. В. Болдырев // Докл. РАН. – 2003. – Т. 391, № 5. – С. 640–645.
181. Кинетика начальной стадии механического сплавления в системе Fe(80)Zr(20) / И. В. Повстугар, П. Ю. Бутягин, Г. А. Дорофеев [и др.] // Коллоид. журн. – 2002. – Т. 64, № 2. – С. 201–208.
182. Начальная стадия деформационного перемешивания в системе Fe/Ti / И. В. Повстугар, Д. С. Чичерин, П. Ю. Бутягин, В. К. Портной // Коллоид. журн. – 2000. – Т. 62, № 3. – С. 412–416.
183. Solid state reactions in the Fe-Sn system under mechanical alloying and grinding / E. P. Yelsukov, G. A. Dorofeev, V. A. Barinov [et al.] // Materials Sci. Forum. – 1998. – Vol. 269–272. – P. 151–156.
184. Последовательность фазовых и микроструктурных превращений при получении твердых растворов в системе Ni-Ge механическим сплавлением / Т. Ф. Григорьева, М. А. Корчагин, А. П. Баринова [и др.] // Неорган. материалы. – 2000. – Т. 36, № 12. – С. 1467–1471.
185. Григорьева, Т. Ф. Особенности механического сплавления пересыщенных твердых растворов в системе никель-висмут / Т. Ф. Григорьева, Т. И. Самсонова, В. В. Болдырев // Докл. РАН. – 1995. – Т. 340, № 4. – С. 495–498.
186. Бутягин, П. Ю. Роль межфазных границ в реакциях низкотемпературного механохимического синтеза // Коллоид. журн. – 1997. – Т. 59, № 4. – С. 460–467.
187. Wasz, M. L. Structure and properties of metal hydrides prepared by mechanical alloying / M. L. Wasz, R. Schwarz // Materials Sci. Forum. – 1998. – Vol. 269–272. – P. 663–668.
188. Копылов, А. В. Механохимическое взаимодействие карбоната бария с окислами элементов IV, V и VI групп периодической системы элементов / А. В. Копылов, Е. Г. Аввакумов, Ф. Х. Уракаев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1979. – Вып. 4, № 9. – С. 8–14.

189. Dushkin, A. V. Spin labels in the mechanochemistry of solid organic compounds / A. V. Dushkin, V. V. Boldyrev // *Proceedings IV Japan-Russia Symposium on Mechanochemistry* (Nagoya, 23–26 March, 1992). – Kyoto : Soc. Powder Tech. Japan, 1992. – P. 217–220.
190. Бутягин, П. Ю. Физические и химические пути релаксации упругой энергии в твердых телах. Механохимические реакции в двухкомпонентных системах // *Механохимический синтез в неорганической химии* / ред. Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск : Наука, 1991. – С. 32–40.
191. Бутягин, П. Ю. Молекулярная динамика деформационного перемешивания в смесях твердых веществ / П. Ю. Бутягин, В. С. Ющенко // *Кинетика и катализ*. – 1988. – Т. 29, № 5. – С. 1249–1252.
192. Образование твердых растворов в системе Fe-Cr под влиянием механической активации / Ю. Т. Павлюхин, Ю. Манзанов, Е. Г. Аввакумов, В. В. Болдырев // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. – 1981. – Вып. 6, № 14. – С. 84–88.
193. Karagedov, G. R. Mechanochemical grinding of inorganic oxides / G. R. Karagedov, N. Z. Lyakhov // *Kona. Powder and Particle*. – 2003. – Vol. 21. – P. 76–87.
194. Gerasimov, K. On mechanism of new phases formation during mechanical alloying of Ag-Cu, Al-Ge and Fe-Sn systems / K. Gerasimov, V. Boldyrev // *Materials Res. Bull.* – 1996. – Vol. 31, N 10. – P. 1297–1305.
195. Аввакумов, Е. Г. Механические реакции гидротированных оксидов / Е. Г. Аввакумов, Е. Г. Девяткина, Н. В. Косова // *Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых*. – 1993. – № 2. – С. 72–76.
196. Механохимические реакции гидратированных оксидов: некоторые аспекты механизма / Н. В. Косова, Е. Г. Девяткина, Е. Г. Аввакумов [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 1998. – Т. 6, № 2–3. – С. 125–130.
197. Lee, W. S. Formation of SrVO₃ precursors from Sr(OH)(2) and VmOn (2/5 <= m/n <= 2/3) by mechanical stressing under ambient or reducing atmosphere / W. S. Lee, T. Isobe, M. Senna // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 123, N 1–4. – P. 293–300.
198. Avvakumov, E. Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies / E. Avvakumov, M. Senna, M. Kosova. – Boston : Kluwer Academic Publishers, 2001. – 200 p.
199. Kiriyaama, R. Synthesis of ferrites in mills / R. Kiriyaama, Y. Tamai, H. Kanamaru // *Nippon Kagaku Zasshi*. – 1967. – Vol. 88. – P. 618–625.
200. Boldyrev, V. Hydrothermal reactions under mechanochemical treatment / V. Boldyrev, A. Khabibulin, N. Kosova // *J. Materials Synthesis Processing*. – 1996. – Vol. 4, N 6. – P. 377–381.
201. Boldyrev, V. Hydrothermal reactions under mechanical action // *Powder Technology*. – 2002. – Vol. 122. – P. 247–254.
202. Mi, G. Mechanochemical synthesis of tobermorite by wet grinding in planetary ball mill / G. Mi, F. Saito, M. Hanada // *Powder Technology*. – 1977. – Vol. 93. – P. 77–81.
203. Temunjin, J. Role of water in mechanochemical reactions of MgO-SiO₂ systems / J. Temunjin, K. Okada, K. D. Mackenzie // *J. Solid State Chemistry*. – 1998. – Vol. 138. – P. 169–177.
204. Tscakarov, G. Über den mechanismus der mechanochemischen Synthese anorganischer Verbindungen / G. Tscakarov, G. Gospodinov, V. Z. Bontschev // *J. Solid State Chem.* – 1982. – Vol. 41. – P. 244.
205. Takacs, L. Combustion phenomena induced by ball milling // *Materials Sci. Forum*. – 1998. – Vol. 268–272. – P. 513–523.

206. Механизмы образования «горячих пятен» в механохимических реакциях металлов с серой / Ф. Уракаев, Л. Такач, В. Сойка [и др.] // Журн. физ. химии. – 2001. – Т. 75, № 12. – С. 2174–2179.
207. Уракаев, Ф. Роль теплового эффекта реакций при моделировании механохимических процессов / Ф. Уракаев, В. Шевченко, В. Болдырев // Докл. РАН. – 2001. – Т. 377, № 1. – С. 69–71.
208. Tsuzuki, T. Synthesis of CdS quantum dots by mechanochemical reaction / T. Tsuzuki, P. G. McCormick // Appl. Phys. A. – 1997. – Vol. 65. – P. 607–609.
209. Nakashima, P. N. Particle size dependence of the volume plasmon energy in cadmium sulphide quantum dots by electron energy loss spectroscopy / P. N. Nakashima, T. Tsuzuki, A. Johnson // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 85. – P. 1556–1559.
210. Tsuzuki, T. UV-shielding ceramic nanoparticles synthesized by mechanochemical processing / T. Tsuzuki, J. S. Robinson, P. G. McCormick // J. Austr. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 38, N 1. – P. 15–19.
211. Ding, J. Microstructural evolution of Ni-NaCl mixtures during mechanochemical reaction and mechanical milling / J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick // J. Materials Sci. – 1999. – Vol. 34. – P. 5293–5298.
212. Tsuzuki, T. Synthesis of ultrafine gadolinium oxide powder by mechanochemical processing / T. Tsuzuki, W. Harrison, P. G. McCormick // J. Alloys Compounds. – 1998. – Vol. 281. – P. 146–151.
213. Tsuzuki, T. Mechanochemical synthesis of niobium pentoxide nanoparticles / T. Tsuzuki, P. G. McCormick // Materials Transactions. – 2001. – Vol. 42, N 8. – P. 1623–1628.
214. Tsuzuki, T. Synthesis of ultrafine ceria powders by mechanochemical processing / T. Tsuzuki, P. G. McCormick // J. Amer. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 84. – P. 1453–1458.
215. Tsuzuki, T. Synthesis of Cr₂O₃ nanoparticles by mechanochemical processing / T. Tsuzuki, P. G. McCormick // Acta Materialia – 2000. – Vol. 48. – P. 2795–2801.
216. Cukrov, L. M. SnO₂ nanoparticles prepared by mechanochemical processing / L. M. Cukrov, T. Tsuzuki, P. G. McCormick // Scripta Materialia. – 2001. – Vol. 44. – P. 1787–1790.
217. Mechanochemical synthesis and characterization of GaN nanocrystals / S. Cai, T. Tsuzuki, T. A. Fisher [et al.] // J. Nanoparticle Res. – 2002. – Vol. 4. – P. 367–371.
218. Tsuzuki, T. Synthesis of CaCO₃ nanoparticles by mechanochemical processing / T. Tsuzuki, K. Pethick, P. McCormick // J. Nanoparticle Res. – 2000. – Vol. 2. – P. 375–380.
219. Saito, F. Mechanochemical approach for preparing nanostructural materials / F. Saito, G. Zhang, J. Kano // J. Materials Sci. – 2004. – Vol. 39. – P. 5051–5055.
220. Mechanochemical route for sulphide nanoparticles preparation / P. Balaz, E. Boldizakova, E. Godocihova, J. Briancin // Materials Letters. – 2003. – Vol. 57. – P. 1585–1589.
221. Mechanical activation effect on the self-sustaining combustion reaction in the Mo-Si system / Ch. Gras, D. Vrel, E. Gaffet, P. Bernard // J. Alloys Compounds. – 2001. – Vol. 314. – P. 240–250.
222. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperature using reactive ball mills / Y. Chen, J. F. Gerald, J. Williams, S. Bulecock // Canadian Phys. Letters. – 1999. – Vol. 299. – P. 260–264.

223. Кульберг, Л. М. Новый метод быстрого микросинтеза органических реактивов для качественного анализа / Л. М. Кульберг, Л. С. Мустафин, А. И. Черкесов // Украин. хим. журн. – 1952. – Т. 18. – С. 547–552.
224. Химические процессы при импульсном механическом воздействии на полиэпоксидные смолы, допированные ацетатами кобальта или никеля / А. И. Александров, И. Ю. Метленкова, А. Н. Зеленецкий // Изв. РАН. Сер. хим. – 1997. – № 9. – С. 1622–1624.
225. Прут, Е. В. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе / Е. В. Прут, А. Зеленецкий // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 72–87.
226. Реакция ацилирования первичных ароматических аминов в условиях механохимического синтеза / В. П. Чуев, Л. А. Лягина, Е. Ю. Иванов, В. В. Болдырев // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 315, № 4. – С. 916–920.
227. Dushkin, A. V. Role of aggregation in mechanochemistry / A. V. Dushkin, V. V. Boldyrev, A. G. Druganov // Proc. of the 1st Int. Conf. on Mechanochemistry (Kosice-Slovakia, March 23–26, 1993). – Cambridge : Intersci., 1995. – P. 27.
228. Mechanochemical reactions of solid organic compounds / A. V. Dushkin, E. V. Nagovitsina, V. V. Boldyrev, A. G. Druganov // Sib. J. Chem. – 1991. – N 5. – P. 75–81.
229. Solid-phase mechanochemical synthesis of fluoroaromatic compounds / A. V. Dushkin, L. M. Karnatovskaja, S. V. Pavlov [et al.] // Synthetic Commun. – 2001. – Vol. 31, N 7. – P. 1041–1045.
230. Твердофазный механохимический синтез трис (4-имино-2-пентанонато-) хрома / А. П. Борисов, Л. А. Петрова, Т. П. Карпова, В. Д. Махаев // Изв. РАН. Сер. хим. – 1994. – № 12. – С. 2227–2230.
231. Синтез оксазолидинов в твердой фазе / Н. С. Хрущева, Н. М. Лойм, Е. В. Воронцов, В. И. Соколов // Там же. – С. 2250–2251.
232. Хрущева, Н. С. Трехфазная реакция металлорганических альдегидов с первичными оптически активными β -гидроксиаминами / Н. С. Хрущева, Н. М. Лойм, В. И. Соколов // Там же. – № 12. – С. 2240–2242.
233. Окисление алифатических спиртов системой тетраацетат свинца -галогенид металла в условиях механической активации / Н. И. Капустина, Л. Л. Сокова, В. Д. Махаев [и др.] // Изв. РАН. Сер. хим. – 2000. – № 11. – С. 1870–1873.
234. Fernandes-Bertran, J. Tribochemical reaction between Na-CaO and $\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / J. Fernandes-Bertran, R. Roque-Malherbe // Reactivity of Solids. – 1989. – Vol. 8. – P. 141–145.
235. Roque-Malherbe, R. Tribochemical reaction between Na-LTA and $\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / R. Roque-Malherbe, J. de Oñate-Martínez, J. Fernández-Bertrán // Solid State Ionics. – 1991. – Vol. 46. – P. 193–196.
236. The mechanochemical reactions between CsF and kaolinite / I. Lapidés, S. Yariv, N. Lahav, I. Brodshy // Colloid. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 276. – P. 601–609.
237. Mechanochemical adsorption of phenol by minerals / D. Ovadyahu, S. Yariv, I. Lapidés, Y. Deutsch // J. Therm. Analysis. – 1998. – Vol. 51. – P. 431–447.
238. Механокомпозиты – новые материалы для твердофазной косметики / Т. Ф. Григорьева, И. А. Ворсина, А. П. Барина, Н. З. Ляхов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12, № 2. – С. 139–146.
239. Mechanochemical syntheses of complexes through solid-solid reactions of divalent transition metal salts (Ni(II) or Cu(II)) with dimethylglyoxime / G. Hihara, M. Satoh, T. Uchida [et al.] // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 172. – P. 221–223.

240. Мякишев, К. Г. Механохимический способ получения диборана (6) взаимодействием тетрагидроборатов щелочных металлов с хлоридом железа (III) / К. Г. Мякишев, В. В. Волков // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2004. – Т. 12, № 2. – С. 207–211.
241. О механической активации апатита и апатитсодержащих пород / В. В. Болдырев, А. С. Колосов, М. В. Чайкина, Е. Г. Аввакумов // *Докл. АН СССР*. – 1977. – Т. 233, № 5. – С. 892–895.
242. Zur Erhöhung der Reaktivität von apatitischen Rohphosphaten durch mechanische Aktivierung / R. Paudert, H. Harenz, G. Heinicke [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1979. – Bd 452. – S. 141–150.
243. Чайкина, М. В. Механохимия природных и синтетических апатитов. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2002. – 205 с.
244. Аввакумов, Е. Г. Кордиерит-перспективный керамический материал / Е. Г. Аввакумов, А. А. Гусев. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, Наука, 1999. – 165 с.
245. Tsuzuki, T. Mechanochemical of synthesis of nanoparticles / T. Tsuzuki, J. Ding, P. McCormick // *International Symposium Design, Process. Adv. Eng. Materials* (Toyohashi, Japan, August, 1997). – Toyohashi, 1997. – P. 45–53.
246. Effect of Mechanical Activation on the Synthesis of α -Fe₂O₃-Cr₂O₃ Solid Solutions / P. Tsokov, V. Blaskov, D. Klissurski, I. Tzolovski // *J. Materials Sci.* – 1993. – Vol. 28, N 1. – P. 184–188.
247. Fe-Cr-Mo oxide catalysts for methanol oxidation / D. G. Klissurski, V. Rives, I. Mitov [et al.] // *Catal. Lett.* – 1993. – Vol. 18, N 1. – P. 265–268.
248. Mechanochemically assisted synthesis of FeVo₄ catalysts / D. Klissurski, D. Radev, R. Lordanova [et al.] // *J. Materials Sci.* – 2004. – Vol. 39, N 16–17. – P. 5375–5377.
249. Radev, D. D. Properties of TiB₂ powders obtained in a mechanochemical way / D. D. Radev, D. Klissurski // *J. Alloys Compounds*. – 1994. – Vol. 206, N 1. – P. 39–41.
250. Effect of the mechanical activation of the reagents on the solid phase synthesis of iron (III) molybdate / D. D. Radev, V. Blaskov, D. Klissurski [et al.] // *J. Alloys Compounds*. – 1997. – Vol. 256, N 1–2. – P. 108–111.
251. Boldyrev, V. V. Mechanochemical modification and synthesis of drugs // *J. Materials Sci.* – 2004. – Vol. 39. – P. 5117–5120.
252. Болдырев, В. В. Методы получения и модификации лекарственных препаратов, основанные на достижениях химии твердого тела // *Бюллетень СО РАМН*. – 2000. – № 2. – С. 143–148.
253. Mikhailenko, M. A. On the mechanism of mechanochemical synthesis of phthalylsulphathiazole / M. A. Mikhailenko, T. P. Shakhtshneider, V. V. Boldyrev // *J. Materials Sci.* – 2004. – Vol. 39. – P. 5435–5439.
254. Использование механической активации для разложения токсичных хлорорганических соединений / К. Г. Королев, А. И. Голованова, И. Н. Мальцева [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2003. – Т. 11, № 3. – С. 499–507.
255. Thermal and mechanochemical self propagatory degradation of chlorinoorganic compounds / G. Cao, S. Doppiu, M. Monagheddu [et al.] // *Industrial Engineering Chemistry Research*. – 1999. – Vol. 38. – P. 3218.
256. Effects of quartz addition on the mechanochemical dechlorination of chlorobiphenyl by using CaO / Q. Zhang, F. Saito, T. Ikoma [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 35, N 24. – P. 4933–4935.
257. Очистка воды от Cs¹³⁷ и Sr⁹⁰ с использованием природных и активированных слоистых и слоисто-ленточных силикатов / Б. Ю. Корнилович, Г. Н. Пшинко,

- А. А. Косоруков [и др.] // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 1. – С. 1025–1029.
258. Корнилович, Б. Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов. – Киев : Наукова думка, 1994. – С. 94–110.
259. Boldyrev, V. V. Mechanochemical activation and its application in technology // Materials Sci. Forum. – 1998. – Vol. 269–273. – P. 227–234.
260. Болдырев, В. В. Механические методы активации неорганических веществ // Журн. всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. – 1988. – Т. 33, № 4. – С. 374–384.
261. Boldyrev, V. V. Mechanical activation and its application to technology // J. Chim. Phys. – 1986. – Vol. 83, N 11–12. – С. 821–829.
262. Boldyrev, V. V. Mechanochemical modification and synthesis of drugs // J. Materials Sci. – 2004. – Vol. 39. – P. 5117–5120.
263. Balaz, P. Extractive metallurgy of activated minerals. – Amsterdam : Elsevier, 2000. – 327 p.
264. Болдырев, В. В. Химия твердого состояния и малоотходные химические технологии // Химия в интересах устойчивого развития. – 1993. – Т. 1, № 1. – С. 143–146.
265. Boldyrev, V. V. Reactivity of solids and new technologies // Reactivity of Solids: Past, Present and Future. – Oxford : Blackwell Sci. Publ. Ltd., 1996. – P. 267–287.
266. Lin, I. J. Review of phase transformation and synthesis of inorganic solids obtained by mechanical treatment / I. J. Lin, S. Nativ, J. Godian // Materials Sci. Eng. – 1975. – Vol. 7. – P. 313–317.
267. Болдырев, В. В. Механохимия твердых неорганических веществ / В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 10. – С. 1835–1856.
268. Boldyrev, V. Reactivity of solids and extractive metallurgy // Reactivity of Solids. – 1987 – Vol. 4, N 3. – P. 181–193.
269. Tkacova, K. Mechanical activation of minerals. – Amsterdam : Elsevier, 1989. – 156 p.
270. Кулебакин, В. Г. Превращения сульфидов при механическом активировании. – Новосибирск : СО РАН, Наука, 1983. – 203 с.
271. Кулебакин, В. Г. Применение механохимии в гидрометаллургических процессах. – Новосибирск : Наука, 1988. – 256 с.
272. Молчанов, В. И. Активация минералов при измельчении / В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е. Н. Жирнов. – М. : Недра, 1988. – 205 с.
273. Balaz, P. Mechanica Activacia v Processov Extractive Metallurgie. – Bratislava : Veda, 1997. – P. 97–130.
274. Hayes, P. Process Selection in Extractive Metallurgy. – Brisbane : P.C. Hayes Publ. Comp., 1985. – 460 p.
275. Черняк, А. Химическое обогащение руд. – М. : Недра, 1976. – С. 1–220.
276. Молчанов, В. И. Физические и химические свойства тонкодисперсных минералов / В. И. Молчанов, Т. С. Юсупов. – М. : Недра, 1981. – 160 с.
277. Плаксин, М. Н. О влиянии крупности частиц галенита на закрепление флотационных реагентов-собирателей / М. Н. Плаксин, В. Ш. Шалфеев // Докл. АН СССР. – 1962. – Т. 142, № 1. – С. 131–133.
278. О роли железа при сульфидировании окисленных медных минералов в мельничных условиях / Б. Н. Омаров, Н. С. Бектурганов, Т. С. Юсупов, В. А. Анто-

- нов // Физ.-техн. проблемы разработки полез. ископаемых. – 1994. – № 4. – С. 95–98.
279. Spectroscopic study of the surface oxidation of mechanically activated sulphides / E. Godovikova, P. Balaz, Z. Bastil, L. Barabec // Appl. Surface Sci. – 2002. – Vol. 200. – P. 36–47.
 280. К вопросу обогащения бокситов Боксонского месторождения : сб. науч. тр. / Т. С. Юсупов, В. И. Молчанов, Е. А. Кириллова, Е. С. Лапухова ; Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР. – 1975. – С. 87–88.
 281. Технологические аспекты механического активирования минерального сырья / Т. С. Юсупов, В. И. Истомина, Т. А. Корнеева [и др.] // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1983. – Вып. 6, № 14. – С. 3–8.
 282. Плаксин, М. Н. Обогащение полезных ископаемых. – М. : Недра, 1970. – С. 199–202.
 283. Поведение сульфидов во флотационных процессах при механической активации / Е. А. Кириллова, Т. С. Юсупов, Л. Г. Шумская, И. П. Асанов // Физ.-техн. проблемы разработки полез. ископаемых. – 2000. – № 1. – С. 102–106.
 284. Кириллова Е. А. О влиянии механической активации на флотацию касситерита / Е. А. Кириллова, Т. С. Юсупов // Физ.-техн. проблемы разработки полез. ископаемых. – 1996. – № 6. – С. 99–102.
 285. Юсупов, Т. С. О флотуемости угля при измельчении // Вещественный состав и обогатимость минерального сырья. – М. : Недра, 1978. – С. 149–178.
 286. Verfahren zur Herstellung von Mellithsaure : pat. 223537 CSSR : Klasse 360 / Balaz P., Tkačova K., Bochkarev G., Jusko F. ; FARBNINDUSTRIE AKTIENGESSELLSCHAFT. – appl. 17.01.81 ; publ. 01.12.82.
 287. Balaz, P. Extractive metallurgy of activated minerals. – Amsterdam : Elsevier, 2000. – 327 p.
 288. Biangardi, S. The treatment of sulphidic copper ores by Lurgy-Mittenberg process / S. Biangardi, H. Pietch // Erzmetall. – 1976. – Vol. 1976. – P. 74–76.
 289. Balaz, P. Mechanical activation on hydrometallurgy // Int. J. Process. – 2003. – Vol. 72. – P. 341–354.
 290. Исследование структурных изменений в механически и термически активированном халькопирите методом ЯГРС / К. Ткачева, В. Болдырев, Ю. Павлюхин [и др.] // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – Вып. 2, № 5. – С. 9–15.
 291. Исследование структурных изменений в механически активированном халькопирите методом ЯГРС / К. Ткачева, В. Болдырев, Ю. Павлюхин [и др.] // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 273, № 3. – С. 643–646.
 292. Wadsworth, M. E. Hydrometallurgical processes. Rate processes of extractive metallurgy / ed. H. Y. Sohn, M. E. Wadsworth. – N.Y. : Plenum Press, 1979. – P. 181–201.
 293. Варенцова, В. И. Механическая активация процесса коррозионного растворения галенита в системе пирит-галенит-хлорная кислота / В. И. Варенцова, В. К. Варенцов, В. В. Болдырев // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 258, № 3. – С. 639–642.
 294. Варенцова, В. И. Интенсификация процессов в короткозамкнутых электрохимических системах методами механической активации / В. И. Варенцова, В. К. Варенцов, В. В. Болдырев // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 3. – С. 560–565.
 295. Варенцова, В. И. Влияние механической активации на электрохимическую коррозию халькопирита в процессе его взаимодействия с медью в растворе

- серной кислоты / В. И. Варенцова, В. В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1982. – Вып. 5, № 12. – С. 8–12.
296. Варенцова, В. И. Применение пастового электрода для исследования короткозамкнутых электрохимических систем сульфидные минералы – раствор электролита / В. И. Варенцова, Т. И. Политова, В. В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1988. – Вып. 2, № 5. – С. 31–38.
297. Электрохимические процессы при флотации окисленных медных руд МНР. 1. Гальванический эффект в системе куприт – пирит – электролит. Влияние механической активации / Б. Баяр, В. В. Болдырев, В. И. Варенцова, Т. И. Политова // Там же. – С. 38–43.
298. Баяр, Б. Электрохимические процессы при флотации окисленных медных руд МНР. 2. Гальванический эффект в системах пирит-медь и куприт – медь – раствор электролита / Б. Баяр, В. В. Болдырев, В. И. Варенцова // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1988. – Вып. 4, № 12. – С. 123–127.
299. Варенцова, В. И. Трибогальванический эффект в системе сульфид кадмия – раствор сульфата кадмия / В. И. Варенцова, В. В. Болдырев // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 312, № 3. – С. 642–645.
300. Maurice, D. Ferric chloride leaching of a mechanically activated pentlandite-chalcopryrite concentrate / D. Maurice, J. Hawk // Hydrometallurgy. – 1999. – Vol. 52. – P. 289–312.
301. Godočkova, E. Structural and temperature sensitivity of the chloride leaching of copper, lead and zinc from a mechanically activated complex sulphide / E. Godočkova, P. Balaz, E. Boldizakova // Hydrometallurgy. – 2002. – Vol. 65. – P. 83–93.
302. Кулебакин, В. Г. Бактериальное выщелачивание сульфидных минералов. – Новосибирск : Наука, 1978. – 258 с.
303. Механическая активация – перспективный способ повышения реакционной способности трудноперерабатываемого титаносодержащего сырья / Т. П. Пряхина, Е. Г. Воробейчик, Е. Г. Аввакумов, В. В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – Вып. 4, № 11. – С. 34–41.
304. Hoberg, H. On mechanical activation of columbite / H. Hoberg, J. Dotte // Int. J. Mineral. Processing. – 1985. – Vol. 15. – P. 57–64.
305. Zhang, Q. Non-thermal process for extracting rare earths from bastnaesite by means of mechanochemical treatment / Q. Zhang, F. Saito // Hydrometallurgy. – 1998. – Vol. 47. – P. 231–241.
306. Zhang, Q. Non-thermal extraction of rare earth elements from fluorescent powder means of its mechanochemical treatment / Q. Zhang, F. Saito // J. Mining Materials Proceed. Japan. – 1998. – Vol. 114, N 4. – P. 253–256.
307. Зеликман, А. Н. Направления интенсификации процессов вскрытия вольфрам-содержащего сырья // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. – 1985. – Вып. 4, № 11. – С. 23–29.
308. Зеликман, А. Н. Механоактивация вольфрамовых минералов / А. Н. Зеликман, А. С. Медведев, Н. Н. Раскова // Цв. металлы. – 1985. – № 4. – С. 61–64.
309. Коротаева, З. А. Извлечение вольфрама из отходов Новосибирского оловомбината / З. А. Коротаева, Е. Л. Гольдберг, А. И. Дугельный // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1990. – Вып. 5. – С. 112–115.
310. Комплексная переработка вольфрамитовых концентратов / А. С. Медведев, Ю. Д. Каминский, А. В. Полугрудов, Н. И. Копылов // Цв. металлы. – 1997. – № 10. – С. 50–53.

311. Каминский, Ю. Д. Комплексная переработка вольфрамитовых концентратов / Ю. Д. Каминский, Н. И. Копылов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Т. 8, № 6. – С. 793–801.
312. Копылов, Н. И. О нетрадиционных технологиях переработки золотосодержащего сырья / Н. И. Копылов, Ю. Д. Каминский // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Т. 9, № 3. – С. 433–442.
313. Каминский, Ю. Д. Технологические аспекты извлечения золота из руд и концентратов / Ю. Д. Каминский, Н. И. Копылов ; под ред. Г. Л. Пашкова. – Новосибирск : Изд-во СО РАН. – 1999. – 124 с.
314. Лаптева, Е. С. Физико-химические изменения в свойствах силикатов в процессе механической активации / Е. С. Лаптева, Т. С. Юсупов, А. С. Бергер – Новосибирск : Наука, 1981. – С. 42–62.
315. Бергер, А. С. Исследование процесса механохимической активации лепидолита / А. С. Бергер, В. В. Болдырев, Н. П. Коцупало // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 240, № 4. – С. 851–854.
316. О влиянии механохимической активации на процесс спекания лепидолита с оксидом и карбонатом кальция / А. С. Бергер, Н. П. Коцупало, Е. С. Лаптева [и др.] // VII всесоюзный симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел (Ташкент, 24–26 окт. 1979 г.) : тез. докл. – Ташкент, 1979. – Т. 1. – С. 128–132.
317. Бергер, А. С. Деструкция механически активированного сподумена и фазовые превращения продуктов активации при нагревании / А. С. Бергер, В. В. Болдырев, Л. Н. Менжерес // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1983. – Вып. 5, № 12. – С. 91–96.
318. О влиянии механической активации на реакционную способность нефелиновой руды в процессах гидрохимического и твердофазного разложения. 1. Щелочное и кислотное разложение механически активированной нефелиновой руды / А. С. Бергер, В. В. Болдырев, Л. Л. Нерославская [и др.] // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1988. – Вып. 1, № 2. – С. 98–105.
319. О влиянии механической активации на реакционную способность нефелиновой руды в процессах ее гидрохимического и твердофазного разложения. 2. Спекание нефелино-известняковых шихт из активированных компонентов / А. С. Бергер, В. В. Болдырев, Л. Л. Нерославская [и др.] // Там же. – С. 105–112.
320. Лайнер, Ю. А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья химическими методами. – М. : Наука, 1982. – С. 57–61.
321. Разложение механически активированных нефелиновых сиенитов в растворах соляной кислоты / А. С. Бергер, В. В. Болдырев, Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 8. – С. 1751–1756.
322. Zhang, O. Enhancement of acid extraction of magnesium and silicon from serpentine by mechanochemical treatment / O. Zhang, K. Sugiyama, F. Saito // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol. 45. – P. 323–331.
323. Reaction of crystalline aluminium hydroxide with aqueous solutions of lithium salts / A. P. Nemudry, V. P. Isupov, N. P. Kotsupalo, V. V. Boldyrev // Reactivity of Solids. – 1986. – Vol. 1, N 3. – P. 221–226.
324. Adsorption and its application in industry and environmental protection / V. P. Isupov, N. P. Kotsupalo, A. P. Nemudry, L. T. Menzheres. – Amsterdam : Elsevier, 1998. – P. 621–650.

325. Способ извлечения лития из рассолов : пат. 1127232 Рос. Федерация : МПК С 01 F 7/02, С 22 В 26/12 / Коцупало Н. П., Немудрый А. П., Исупов В. П. [и др.]. – № 3624734/02 ; заявл. 26.05.83 ; опубл. 30.08.94 // Изобретения. – 1994. – № 16. – С. 196.
326. Фосфоритная мука. Пути повышения качества / А. В. Фролов, В. Г. Игнатов, С. Ф. Шинкаренко, А. Л. Степанов. – М. : Изд-во НИИТЭХИМ, 1986. – 32 с.
327. Method of production of phosphate fertilizers : pat. 119406 DDR : МПК D 05 В 27/22; D 05 D 27/00 / Paudert R., Harenz H., Heinicke G. – publ. 20.11.75.
328. Paudert, R. Phosphate fertilizers by a mechanical-chemical treatment of apatite phosphates / R. Paudert, H. Harenz // Chem. Techn. – 1979. – Vol. 31. – P. 27–31.
329. Хейнике, Г. Трибохимическое переведение апатитов в растворимую форму / Г. Хейнике, Р. Паудерт, Г. Харенц // Журн. прикл. химии. – 1977. – Т. 50, № 5. – С. 969–974.
330. О механической активации апатита и апатитсодержащих пород / В. В. Болдырев, А. С. Колосов, М. В. Чайкина, Е. Г. Аввакумов // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 233, № 5. – С. 892–895.
331. Реакционная способность механически активированных природных фосфатов / А. С. Колосов, В. В. Болдырев, М. В. Чайкина [и др.] // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1979. – Вып. 6, № 14. – С. 148–155.
332. Zur Erhöhung der Reaktivität von apatitischen Rohphosphaten durch mechanische Aktivierung / R. Paudert, H. Harenz, G. Heinike [et al.] // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1979. – Bd 452. – S. 141–150.
333. Изучение свойств механически активированных сибирских фосфоритов с целью использования их в качестве удобрений / В. В. Болдырев, М. В. Чайкина, А. С. Колосов [и др.] // Науч.-техн. бюллетень Сиб. отд-ния ВАСХНИЛ. – 1982. – Вып. 6/7. – С. 19–30.
334. Чайкина, М. В. Механохимическая технология получения фосфорных удобрений бескислотным способом, ее возможности и перспективы // Хим. технология. – 2000. – Т. 6, № 3. – С. 5–12.
335. Науменко, И. В. Проблемы агрохимического сырья Сибири : сб. науч. тр. / ред. В. Бгатов. – Новосибирск : Наука, 1985. – С. 51–62.
336. Механохимическая технология получения фосфорных удобрений / В. В. Болдырев, Н. З. Ляхов, М. В. Чайкина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – Т. 4, № 2. – С. 97–99.
337. Изменение физико-химических свойств минералов, слагающих фосфориты Буренханского месторождения (МНР), при обработке в планетарных и вибрационном активаторах / А. Батаржав, В. Болдырев, М. Чайкина [и др.] // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1987. – Вып. 2, № 5. – С. 117–122.
338. Чайкина, М. В. Механохимия природных и синтетических апатитов. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, Филиал «Гео», 2002. – 221 с.
339. Characterization of mechanically activated Aldarkhaan (Mongolia) phosphorite / J. Temuujin, A. Mijidsuren, T. Erdenetuya [et al.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Т. 7, № 6. – С. 735–737.
340. Todorovsky, D. Influence of mechanoactivation on rare earths leaching from phosphogypsum / D. Todorovsky, A. Terziev, M. Milanova // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol. 45, N 1–2. – P. 13–19.
341. Механохимическое взаимодействие природных цеолитов с фосфатами кальция / Т. С. Юсупов, Л. Г. Шумская, И. П. Асанов, В. В. Болдырев // Докл. РАН. – 1999. – Т. 364, № 4. – С. 508–511.

342. Yusupov, T. S. Mechanochemical interaction in zeolit + phosphat systems / T. S. Yusupov, H. Heegn, L. G. Shumskaya // Proceeding of 21 International Mineral Processing Congress (Rome, July 23–27, 2000). – Amsterdam, 2000. – P. 44–51.
343. Яковлев, Л. К. Механоактивированный синнырит как калийное удобрение / Л. К. Яковлев, К. А. Дзикович // Рациональное использование минерального сырья : сб. науч. тр. – Улан-Удэ, 1989. – С. 129–136.
344. Пономарев, В. Ю. Механохимическая активация сподумена и берилла и их концентратов / В. Ю. Пономарев, А. А. Бацуев // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 2. – С. 165.
345. Набойченко, С. С. Влияние механической активации на показатели автоклавного выщелачивания цинкового концентрата / С. С. Набойченко, К. Н. Болатаев // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1985. – № 4. – С. 104–106.
346. Механохимия цирконийсодержащих соединений / С. В. Чижевская, А. В. Шаронов, Е. Г. Аввакумов, А. М. Чекмарев // Механохимический синтез : докл. всесоюз. науч.-техн. конф. (Владивосток, авг., 1990) : тез. докл. – Владивосток, 1990. – С. 235–237.
347. Применение механохимической обработки для вскрытия каолинита серной кислотой / Б. Н. Дудкин, И. В. Лоухина, Е. Г. Аввакумов, В. П. Исупов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12, № 3. – С. 327–330.
348. Попович, А. А. Структура и свойства безвольфрамовых твердых сплавов, полученных механохимическим синтезом // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – 110 с.
349. Дегтяренко, Т. Д. Взаимодействие частиц в условиях смешения компонентов водоугольных суспензий // Всесоюзная научная школа «Вибротехнология-91» : конспекты лекций. – Одесса, 1991. – Ч. 2. – С. 28–31.
350. Кинк, Л. А. УДА-технология в приготовлении водотопливных смесей / Л. А. Кинк, Ю. К. Картау // УДА-технология : тез. докл. семинара (Таллин, 8–10 сент. 1982 г.). – Таллин, 1982. – С. 34–35.
351. Сжигание водомазутных эмульсий, полученных дезинтеграторной обработкой / А. А. Кинк [и др.] // УДА-технология : тез. докл. II семинара (Таллин, 6–8 сент. 1983 г.). – Таллин, 1983. – С. 89–90.
352. Брянцева, Н. Ф. Влияние дезинтеграторной активации на свойства мелкозернистого бетона // УДА-технология : тез. докл. семинара (Таллин, 8–10 сент. 1982 г.). – Таллин, 1982. – С. 740.
353. Безруких, И. В. Применение механоактивированных отходов для твердеющей закладки / И. В. Безруких, Л. И. Мамина, Г. С. Саначева // Комплекс. использование минерал. сырья. – 1989. – № 6. – С. 74–76.
354. Голик, В. И. Виброактивация материалов при утилизации отходов горного производства / В. И. Голик, О. О. Хубецов, В. К. Бубнов // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1995. – № 1. – С. 17–19.
355. Lomovsky, O. I. Mechanochemical transformations in mixtures of the silicate phase of granite / O. I. Lomovsky, G. V. Golubkova // J. Materials Synthesis Processing. – 2000. – Vol. 8, N 5/6. – P. 259–263.
356. Механоактивация вяжущих композиций на основе техногенных продуктов / Л. М. Сулименко, Ю. Р. Кривобородов, В. В. Плотников, Н. И. Шалуненко // Изв. вузов. Стр.-во. – 1998. – № 10. – С. 51–56.
357. Опоцки, Л. Изучение процесса измельчения двухкомпонентных смесей, используемых в силикатной промышленности / Л. Опоцки, Ш. Вердаи //

- TATARAMAN : 5th Symposium «Teoreticke a technologicke aspekty rozpojovania a mechanickej aktivacie nerastov». Part 3. Mletie a mechanicka stimulacia chemickych procesov (Vysoke Tatry, 1988). – Kosice, 1988. – P. 157–164.
358. Saito, F. Mechanochemical extraction of vanadium from ash / F. Saito, Q. Zhang // The Society of Powder Technology. – 1999. – Vol. 36, N 1. – P. 27–40.
 359. Растворимость механически активированной серы / И. А. Массалимов, М. С. Киреева, А. Р. Кильмаметов, Н. Х. Каримов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10, № 1–2. – С. 171–173.
 360. Массалимов, И. А. Разработка методов получения и исследования физико-химических свойств соединений, полученных с помощью механически активированной серы / И. А. Массалимов, М. С. Киреева // Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов. – М. : Изд-во РХТУ, 2001. – Вып. 179. – С. 164–170.
 361. Пикуль, А. Е. Влияние механического активирования на довыщелачивание свинцового кека // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1986. – Т. 6. – С. 46–50.
 362. Коротаева, З. А. Извлечение вольфрама из отходов Новосибирского оловокомбината // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1990. – Вып. 5. – С. 112–115.
 363. Влияние механической активации на степень вскрытия ванадия / Е. А. Малышев, В. Г. Кулебакин, В. Н. Зеленов, В. М. Уколов // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 2. – С. 164–165.
 364. Владыкин, А. Н. Разработка практических технологий с использованием комплексных технологических установок измельчения и сепарации тонких порошков // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 17–18.
 365. Verfahren zur Herstellung eines P-Ca Dungemittels aus Konverter Stahlwerksschlake : pat. 258217 DDR B 43 L 15/00 / Buchner U. – publ. 21.11.88.
 366. Комиссаров, Н. А. Механическая активация формовочных материалов в литейном производстве // УДА-технология : тез. докл. семинара (Таллин, 8–10 сент. 1982 г.). – Таллин, 1982. – С. 24–26.
 367. Противопргарное покрытие для металлических форм : а. с. 1447521 СССР : МКИ⁶ В 22 С3/00 / О. Б. Винокурова. – № 4197517 ; заявл. 20.02.87. ; опубл. 30.12.88.
 368. Кинетика взаимодействия оксида меди с бикарбонатом аммония в условиях сдвиговой деформации / А. Б. Соловьева, М. А. Ляпунова, И. В. Колбанев [и др.] // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 1. – С. 59–60.
 369. Ляпунова, М. А. Зависимость скорости механохимической экстракции меди из отходов гальванических производств от условий обработки // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 184.
 370. Lomovsky, O. I. Mechanochemical extraction of copper from ore // International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, August 16–18, 2001) : book of abstracts. – Novosibirsk, 2001. – P. 121.
 371. Байпеисова, Б. С. Исследование возможности использования феррофосфора для осаждения меди из медьсодержащих растворов // Комплекс. использование минерал. сырья. – 1992. – № 5. – С. 68–72.

372. Набойченко, Ю. С. Выделение металлов из растворов методом цементации / Ю. С. Набойченко, Г. Мягмараев // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1985. – № 3. – С. 123–125.
373. Арпо, А. И. Перспективы УДА-технологии в порошковой металлургии // УДА-технология : тез. докл. семинара (Таллин, 8–10 сент. 1982 г.). – Таллин, 1982. – С. 26–27.
374. Способ получения металлического порошка : а. с. 156321 СССР : МКИ⁶ G 01 J5/28, G 01 J5/60 / Е. А. Кузнецова. – № 724982 ; заявл. 04.04.61 ; опубл. 01.01.63.
375. Baker, K. Y. Mechanical activation of magnesium turnings for preparation reactive Grinyard reagent // J. Org. Chem. – 1991. – Vol. 56, N 2. – P. 698–703.
376. Попович, А. Л. Механическая активация порошка дюралюминия // X юбилейный всесоюзный симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел (Москва, 1986) : тез. докл. – М., 1986. – С. 114.
377. Grinding of semiconductor wafers : pat. 63-256342 Japan : В 24 В 1/00, В 24 В 7/10 / Goto N., Nichiguchi K. – appl. 1987 ; publ. 24.10.88.
378. Commintion of ceramic catalysts such as automobile catalytic convertors for metal recover : pat. 3803804 DE: В 02 С 13/02; В 02 С 21/00 / Mruck H. J., Ameling R. – appl. 09.02.88; publ. 17.08.89.
379. Адсорбент для улавливания платиноидов и способ его получения : а. с. 1109187 СССР : МКИ⁵ В 01 F 20/04, В 01 D 53/02 / Н. Ф. Клещев. – № 3584437 ; заявл. 10.03.83 ; опубл. 23.08.84.
380. Способ получения адсорбента для улавливания платиноидов : а. с. 1353501 СССР : МКИ⁴ В 01 J 20/02, В 01 D 53/02 / Н. Ф. Домарев. – № 3867675 ; заявл. 03.01.85 ; опубл. 23.11.87.
381. Гуюмджян, П. П. Механическая активация графита // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 100–101.
382. Кипнис, Б. М. Анализ перспектив УДА-технологии в области полимерных материалов // УДА-технология : тез. докл. II семинара (Таллин, 6–8 сент. 1983 г.). – Таллин, 1983. – С. 44–46.
383. Шиц, Л. Л. Опыт эксплуатации УДА-установок при разработке новых технологических процессов в Научно-исследовательском институте резиновых и латексных изделий / Л. Л. Шиц, В. А. Берестнев // УДА-технология : тез. докл. семинара (Таллин, 8–10 сент. 1982 г.). – Таллин, 1982. – С. 43–44.
384. Об использовании УДА-установок в процессах переработки резиновых отходов / В. В. Коротышева, Л. Я. Раппопорт, Г. Н. Петров, Л. Ю. Метсик // УДА-технология : тез. докл. семинара (Таллин, 8–10 сент. 1982 г.). – Таллин, 1982. – С. 42–43.
385. Харченко, Т. В. Физико-химические превращения при механохимической переработке состаренного полиэтилена / Т. В. Харченко, В. Г. Протасов // X юбилейный всесоюзный симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел (Москва, 1986) : тез. докл. – М., 1986. – С. 163.
386. Пескова, О. М. Роль механохимических явлений при получении композиционных материалов на основе вторичных полимеров / О. М. Пескова, В. Г. Протасов // Там же. – С. 163–164.
387. Протасов, В. Г. Влияние механохимической активации на структуру и свойства смесей полимеров с межфазными добавками / В. Г. Протасов, Л. Г. Чернобаева // Там же. – С. 172.

388. Резниченко, С. В. Перспективные направления переработки отходов резино-технических изделий различного состава / С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозов // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Минск, 1993). – Минск, 1993. – Т. 3. – С. 112–113.
389. Сергеева, Л. М. Переработка отходов пенополиуретанов и получение полимерных материалов на их основе // Там же. – С. 185–186.
390. Лойт, Х. В. О размоле бумажной массы в дезинтеграторе // Дезинтеграторная технология: тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 180–181.
391. Пономарев, И. О. Применение УДА-технологии для интенсификации обработки целлюлозы средней концентрации отбеленными реагентами // X юбилейный всесоюзный симпозиум по механоэmissionsии и механохимии твердых тел (Москва, 1986) : тез. докл. – М., 1986. – С. 203.
392. Kano, J. Correlation of ball impact energy with yield of soluble vanadium compound produced in EP dust by dry mechanochemical treatment / J. Kano, F. Saito // J. of Chemical Engineering of Japan. – 1998. – Vol. 31, N 6. – P. 1014–1015.
393. Grinding of EP dust and its effect on solubility of metal compounds in water / J. M. Fulio, E. Kasai, Y. Umetsu [et al.] // J. of Chemical Engineering of Japan. – 1994. – Vol. 27, N 4. – P. 492–497.
394. Муха, И. М. Твердые сплавы в мелкосерийном производстве. – Киев : Наукова думка, 1981. – 100 с.
395. Ситтиг, М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. – М. : Металлургия, 1985. – 202 с.
396. Ткачев, В. Н. Износ и повышение долговечности рабочих органов почвообрабатывающих машин. – М. : Машиностроение, 1964. – 134 с.
397. Петросянц, А. А. Повышение долговечности деталей газонефтяного оборудования. – М. : Недра, 1976. – 183 с.
398. Виноградов, В. Н. О повышении эффективности работы буровых шарошечных долот // Труды Московского ИИХ. – 1972. – Вып. 93. – С. 54–59.
399. Современные композиционные материалы / ред. Л. Ж. Браутман. – М. : Мир, 1970. – 200 с.
400. Лившиц, Л. С. Основы легирования наплавленного металла / Л. С. Лившиц, Н. А. Гринберг, Э. Г. Куркумелли. – М. : Машиностроение, 1969. – 190 с.
401. Соколов, И. И. Руководство для сварщиков / И. И. Соколов, П. И. Гисин. – Свердловск : Урал. книж. изд-во, 1973. – 120 с.
402. Шеенко, И. Н. Современные наплавочные материалы / И. Н. Шеенко, В. Д. Орешкин, Ю. Д. Репкин. – Киев : Наукова думка, 1970. – 168 с.
403. Фотин, Н. В. Вторичные карбидвольфрамовые порошковых материалы для изготовления наплавочного прутка / Н. В. Фотин, А. М. Ханов, О. И. Ломовский // Вторая конференция «Материалы Сибири» (Барнаул, 6–9 сент. 1998 г.) : тез. – Барнаул, 1998. – С. 63.
404. Соломенцев, С. Ю. Вторичные карбидвольфрамовые порошковые материалы для изготовления твердосплавных изделий / С. Ю. Соломенцев, О. И. Ломовский // Там же. – С. 62.
405. Металлополимерные наноккомпозиты: получение, свойства, применение / В. М. Бузник, В. М. Фомин, А. П. Алхимов [и др.]. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. – С. 73–83.
406. Низкотемпературная плазма. 12. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В. П.

- Сабуров, А. Н. Черепанов, М. Ф. Жуков [и др.]. – Новосибирск : Наука, 1995. – 154 с.
407. Черепанов, А. Н. О применении ультрадисперсных порошков для повышения механических свойств отливок из серых чугунов / А. Н. Черепанов, М. Ф. Жуков, В. А. Полубояров // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры. – Красноярск, 1996. – С. 181.
408. Millers, T. Material synthesis on basis of ultrafine refractory compound powders // Materials Sci. and Eng. A. – 1993. – Vol. 168. – P. 171–176.
409. Colque, S. Preparation of tungsten carbide on silica – evidence of coupling effects during reaction/carburization of tungsten oxide / S. Colque, P. Grange, B. Delmon // Solid State Ionics. – 1993. – Vol. 63–65. – P. 122–125.
410. Способ изготовления отливки повышенной износостойкости : пат. 2192938 Рос. Федерация : МПК⁷ В 22 Д 27/18, В 22 Д 19/08 / Каранник Ю. А., Ломовский О. И., Щуров Н. И. – № 2000118040/02 ; заявл. 07.07.00 ; опубл. 20.11.02.
411. Ломовский, О. И. Применение механохимических методов для решения экологических проблем // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Т. 7, № 1. – С. 77–84.
412. Карбоксиметилирование биомассы надземной части тростника в условиях механической активации без растворителя / В. И. Маркин, А. И. Галочкин, Н. Г. Базарнова, Н. С. Крестьянникова // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – Т. 5, № 5. – С. 523–528.
413. Изучение процессов глубокой химической переработки растительного сырья / А. В. Лыкасов, И. Б. Катраков, Н. Г. Базарнова, А. И. Галочкин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1997. – Т. 40, вып. 6. – С. 96–99.
414. Алкилирование лигноуглеводных материалов с использованием механохимического метода / Н. Г. Базарнова, В. И. Маркин, А. И. Галочкин, И. В. Токарева // Химия в интересах устойчивого развития. – 1998. – Т. 6, № 3. – С. 223–227.
415. Карбоксиметилирование древесины осины твердофазным способом / Н. Г. Базарнова, И. В. Токарев, Ю. А. Ольхов, А. И. Галочкин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1998. – Т. 41, вып. 5. – С. 104–108.
416. Базарнова, Н. Г. Исследование содержания связанных ацильных групп в основных компонентах ацилированной древесины / Н. Г. Базарнова, М. В. Ефанов, М. Ю. Бражников // Химия растит. сырья. – 1999. – № 1. – С. 99–106.
417. Делигнификация древесины и мерсеризация целлюлозы под действием щелочи в условиях пластического течения / Е. А. Балашова, Л. С. Сахоненко, С. З. Роговина, Н. С. Ениколопан // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 302, № 5. – С. 1134–1136.
418. Ацетилирование целлюлозы в условиях пластического течения при высоких давлениях / С. З. Роговина, Л. С. Сахоненко, В. А. Жорин [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. – 1989. – Т. 31, № 1. – С. 127–129.
419. Образование карбоксиметилцеллюлозы из смеси твердых компонентов в условиях пластического течения под давлением / С. З. Роговина, Т. А. Аكوпова, Г. А. Вихорева [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. Б. – 1990. – Т. 32, № 3. – С. 182–184.
420. Твердофазное получение хитозана из хитина под действием сдвиговых деформаций и исследование его свойств / Т. А. Аكوпова, Г. А. Вихорева, С. Н. Зеленецкий, С. З. Роговина // Всероссийская конференция «Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологич-

- гически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе» (Улан-Удэ, 2002) : тез. докл. – Улан-Удэ, 2002. – С. 131.
421. Першина, Л. А. Исследование превращений лигнина в процессе этерификации механохимически активированной древесины осины / Л. А. Першина, Н. Г. Базарнова, М. В. Ефанов // Химия растит. сырья. – 1999. – № 1. – С. 107–111.
422. Базарнова, Н. Г. Химические превращения древесины в реакциях о-алкилирования и этерификации : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Красноярск : СГТУ, 1999. – 40 с.
423. Ефанов, М. В. Нитрование механохимически активированной лозы подсолнечника / М. В. Ефанов, А. В. Забелина // Химия природ. соединений. – 2002. – № 6. – С. 482–483.
424. Дудкин, Д. В. Взаимодействие лигноуглеводных материалов с окислителями в водном растворе аммиака при механохимическом воздействии : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск : СибГТУ, 2004. – 24 с.
425. Ефанов, М. В. Окислительный аммонолиз растительного сырья / М. В. Ефанов, Д. В. Дудкин // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, № 4. – С. 649–652.
426. Азотсодержащие органо-минеральные удобрения на основе древесных отходов / М. В. Ефанов, А. И. Галочкин, П. Р. Шотт [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, № 10. – С. 1719–1721.
427. Азотсодержащее органическое удобрение на основе подсолнечной лозы / М. В. Ефанов, Д. В. Дудкин, А. И. Галочкин, П. Р. Шотт // Химия растит. сырья. – 2002. – № 2. – С. 47–51.
428. Ефанов, М. В. О превращениях древесины осины и ее основных компонентов в реакции о-ацилирования // Химия природ. соединений. – 2001. – № 5. – С. 410–412.
429. Ушанова, В. М. Влияние степени измельчения сырья на процесс экстракции / В. М. Ушанова, С. В. Ушанов, С. М. Репях // Изв. вузов. Лесной журнал. – 1998. – № 1. – С. 101–105.
430. Бандюкова, В. А. Изучение кинетики экстракции флавоноидов из растительного сырья / В. А. Бандюкова, Л. В. Лигай // Химия природ. соединений. – 1987. – № 5. – С. 655–657.
431. Исследование структуры целлюлозосодержащих материалов в процессе механической активации / Л. К. Алтунина, Л. П. Госсен, Л. Д. Тихонова, Е. Г. Ярмахаметова // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, № 1. – С. 166–167.
432. Johnson, K. G. Improved techniques for the preparation of bacterial lipopolysaccharides / K. G. Johnson, M. B. Perry // Can. J. Microbiol. – 1976. – Vol. 22. – P. 29–34.
433. Gaspar, F. Extraction of essential oils and cuticular waxes with compressed CO₂: Effect of matrix pretreatment / F. Gaspar, R. Santos, M. B. King // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – Vol. 39. – P. 4603–4608.
434. Рязанова, Т. В. Об интенсификации процесса экстракции коры лиственницы сибирской в дезинтеграторе / Т. В. Рязанова, Н. А. Чупрова, Н. Ю. Ким // Химия растит. сырья. – 2000. – № 1. – С. 95–100.
435. Панкрушина, Н. А. Механохимическая твердофазная экстракция – новая эффективная технология выделения биологически активных веществ из лекарственного растительного сырья / Н. А. Панкрушина, О. И. Ломовский // Лесные биологически активные ресурсы : материалы междунар. семинара (Хабаровск, 19–21 сент. 2001 г.). – Хабаровск, 2001. – С. 125–130.

436. Lam, T. H. Removal of phenolics from plant extracts by grinding with anion exchange resin / T. H. Lam, M. Shaw // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1970. – Vol. 39, N 5. – P. 965–968.
437. Ломовский, О. И. Механохимическая экстракция водорастворимых компонентов из растительного липидсодержащего сырья / О. И. Ломовский, В. Д. Белых // *Обработка дисперсных материалов и сред : сб. науч. тр.* – Одесса : НПО «Вотум». – 2000. – Вып. 10. – С. 71–75.
438. Королев, К. Г. Механохимия карбоксил- и гидроксилзамещенных органических соединений и ее технологическое применение : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск : ИХТТМ СО РАН, 2005. – 24 с.
439. Boldyrev, V. V. Hydrothermal reactions under mechanochemical action // *Powder Technology.* – 2002. – Vol. 122. – P. 247–254.
440. Способ получения препарата для повышения продуктивности растений, содержащего водорастворимые соли тритерпеновых кислот : пат. 2247498 Рос. Федерация : МПК⁷ А 01 N 37/00, С 07 С 51/00 / Самсонов И. П., Королев К. Г., Ломовский О. И., Старостин В. П. – № 2003117852/15 ; заявл. 16.06.03 ; опубл. 10.03.05.
441. Препарат, содержащий водорастворимые соли тритерпеновых кислот, и способ его получения : пат. 2230749 Рос. Федерация : МПК⁷ С 07 J 9/00, С 07 J 75/00, А 61 К 31/575, А 61 К 35/78 / Королев К. Г., Ломовский О. И. – № 2003106915/04 ; заявл. 12.03.03 ; опубл. 20.06.04.
442. Ломовский, О. И. Механохимия карбоксил- и гидроксилзамещенных органических соединений и ее технологическое применение/ О. И. Ломовский, К. Г. Королев // II конференция «Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности» (Пермь, 16–19 нояб. 2004 г.) : тез. докл. – Новосибирск : ИК СО РАН, 2004. – С. 108.
443. Mechanochemical preparation of water-soluble forms of triterpenic acids / K. G. Korolev, O. I. Lomovsky, O. A. Rozhanskaya, V. G. Vasiliev // *Chem. Natural Compounds.* – 2003. – Vol. 39, N 4. – P. 366–372.
444. Влияние регуляторов роста растительного происхождения на морфогенез рапса / О. А. Рожанская, Н. В. Юдина, О. И. Ломовский, К. Г. Королев // *Сиб. вестн. с.-х. науки.* – 2003. – № 2. – С. 108–112.
445. Молчанов, В. В. Применение механохимии в катализе : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Новосибирск : ИК СО РАН, 2002. – 27 с.
446. Новые способы получения ценных химических продуктов из биомассы березы и отходов ее механической переработки / Б. Н. Кузнецов, С. А. Кузнецова, В. Г. Данилов, В. Е. Тарабанько // *Повышение эффективности использования отходов лесопромышленного комплекса : тез. междунар. науч.-техн. конф.* (Москва, 7–8 дек. 2004 г.). – М., 2004. – С. 33–37.
447. Ростостимулирующая кормовая добавка из растительного сырья : пат. 2179400 Рос. Федерация : МПК⁷ А 23 К 1/16, А 61 К 35/78 / Ломовский О. И., Саленко В. Л. – № 2000122003 ; заявл. 17.08.00 ; опубл. 20.02.02
448. Премикс : пат. 2223662 Рос. Федерация : МПК⁷ С 07 J 9/00, С 07 J 75/00, А 61 К 31/575, А 61 К 35/78 / Ломовский О. И., Саленко В. Л. – № 2003106915/04 ; заявл. 12.03.03 ; опубл. 20.06.04.
449. Способ получения экдистероидов : пат. 2230749 Рос. Федерация, МПК⁷ С 07 J 9/00, С 07 J 75/00, А 61 К 31/575, А 61 К 35/78 / Ломовский О. И., Королев К. Г. – № 2003106915/04 ; заявл. 12.03.03 ; опубл. 20.06.04.

450. Солошенко, В. Л. Важнейшие направления реализации генетического потенциала сельскохозяйственных животных в Сибири // Сельские новости. – 2003. – № 9–10. – С. 31–36.
451. Юдина, Н. В. Механохимические превращения в торфах различных типов / Н. В. Юдина, А. В. Зверева, О. И. Ломовский // Химия твердого топлива. – 2002. – № 5. – С. 3–10.
452. Ломовский, О. И. Механохимические методы переработки биовозобновляемого сырья в продукты для нефтедобычи и повышения нефтеотдачи // Химические аспекты нефтедобычи (Новосибирск, 6–7 дек. 2004 г.): тез. докл. семинара. – Новосибирск: Компания Шлюмберже – ЦТТ СО РАН, 2004. – С. 19–20.
453. Иващенко, Г. Л. Механическая активация как способ получения водорастворимых форм хитина и хитозана в твердой фазе / Г. Л. Иващенко, Т. П. Шахтштейндер, В. В. Болдырев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10, № 1. – С. 69–76.
454. Физика и химия торфа / И. И. Лиштван, Е. Т. Базин, Н. И. Гамаюнов, А. А. Терентьев. – М.: Недра, 1989. – 304 с.
455. Король, Н. Т. Основные свойства торфа и методы их определения / Н. Т. Король, И. И. Лиштван. – Минск: Наука и техника, 1975. – 319 с.
456. Kokorevics, J. Cellulose depolymerization to glucose and other water soluble polysaccharides by shear deformation and high pressure treatment / J. Kokorevics, A. Gravitis // Glycoconjugate J. – 1997. – Vol. 14. – P. 669–676.
457. Kuzuya, M. Mechanolysis of glucose-based polysaccharides as studied by electron spin resonance / M. Kuzuya, Y. Yamauchi, S. Kondo // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103. – P. 8051–8059.
458. Хренкова, Т. М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 176 с.
459. Кирда, В. С. Физико-химические превращения при механическом воздействии на остаточный уголь / В. С. Кирда, Т. М. Хренкова // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.): тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 1. – С. 106.
460. Бутюгин, А. В. Изучение влияния механохимической активации на процесс извлечения гуминовых веществ из землистых бурых углей / А. В. Бутюгин, А. С. Иванов // Материалы научно-технического семинара стран дружества (Могилев, 1992). – Могилев, 1992. – С. 26–28.
461. Кашинская, Т. Я. Изменение химического состава торфа при диспергировании / Т. Я. Кашинская, А. П. Гаврильчик, Л. П. Калилец // Химия твердого топлива. – 1997. – № 6. – С. 14–24.
462. Кашинская, Т. Я. Механохимические превращения гуминовых веществ торфа / Т. Я. Кашинская, А. П. Гаврильчик, Н. В. Шевченко // Химия твердого топлива. – 2003. – № 1. – С. 21–29.
463. Кашинская, Т. Я. Механохимические превращения гуминовых кислот торфа / Т. Я. Кашинская, Н. В. Шевченко, Л. Ю. Цынкалова // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2001. – № 1. – С. 89–92.
464. Юдина, Н. В. Механохимические превращения в торфах различных типов / Н. В. Юдина, А. В. Зверева, О. И. Ломовский // Химия твердого топлива. – 2002. – № 5. – С. 3–10.
465. Гаврильчик, А. П. Изменение физико-химических свойств торфа при влагоудалении и механическом диспергировании / А. П. Гаврильчик, Т. Я. Кашинская, Т. А. Калилец // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1995. – № 2. – С. 109–114.

466. Юдина, Н. В. Липиды гумусовой природы: состав, свойства и биологическая активность / Н. В. Юдина, С. И. Писарева, А. С. Саратиков // Поиск, разработка и внедрение новых лекарственных средств : материалы междунар. науч. конф. (Томск, 27–29 июня 2000 г.). – Томск, 2000. – С. 72–74.
467. Торф в народном хозяйстве / Б. Н. Соколов, В. Н. Колесин, А. Л. Ямпольский [и др.]. – М. : Недра, 1988. – 268 с.
468. Шевелуха, В. С. Рост растений и его регуляция в онтогенезе. – М. : Колос, 1992. – 594 с.
469. Муромцев, Г. С. Состояние исследований по регуляторам роста в России / Г. С. Муромцев, Е. Э. Данилина // Физиология растений. – 1994. – Вып. 41, № 5. – С. 779–787.
470. Сорокина, И. В. Роль фенольных антиоксидантов в повышении устойчивости органических систем к свободнорадикальному окислению : аналит. обзор / И. В. Сорокина, А. П. Крысин, Т. Б. Хлебникова. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 1987. – 68 с.
471. Рогинский, В. А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность. – М. : Наука, 1988. – 247 с.
472. Христева, Л. А. Влияние гуминовых веществ на интенсивность фотосинтеза // Гуминовые удобрения. Теория и практика применения. – Днепропетровск, 1977. – Т. 6. – С. 3–15.
473. Юдина, Н. В. Гуминовые стимуляторы роста растений / Н. В. Юдина, С. И. Писарева, Т. А. Филипова // Химия твердого топлива. – 1997. – № 3. – С. 108–115.
474. Алиев, С. А. Парамагнитные свойства гуминовых кислот почв / С. А. Алиев, Р. М. Касимов // Почвоведение. – 1971. – № 1. – С. 77–84.
475. Федорова, Т. Е. Количественная спектроскопия ЯМР ^{13}C , ^{17}O и физиологическая активность гуминовых кислот : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 2000. – 23 с.
476. Новые подходы спектроскопии ЯМР к анализу состава и свойств гуматов / Д. Ф. Кушнарв, Т. Е. Чеченина, А. Г. Пройдаков, Г. А. Калабин // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998) : тез. докл. – СПб., 1998. – С. 124.
477. Ершов, В. В. Пространственно-затрудненные фенолы / В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин. – М. : Химия, 1972. – 351 с.
478. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов : препр. № 12 / Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, Е. Т. Денисов [и др.]. – Черноголовка, 1976. – 35 с.
479. Христева, Л. А. Роль гуминовых кислот в питании растений и гуминовые удобрения // Труды почвенного института. – М. : Изд-во АН СССР, 1951. – Т. 38. – С. 108.
480. Христева, Л. А. О природе действия физиологически активных форм гуминовых кислот и других стимуляторов роста растений // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Киев, 1968. – Ч. 3. – С. 15–28.
481. Пивоваров, Л. Р. О природе физиологической активности гуминовых кислот в связи с их строением // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Киев, 1962. – С. 101–123.
482. Александрова, И. В. Органическое вещество целинных и освоенных почв. – М. : Наука, 1972. – С. 30–70.
483. Рост растений и дифференцировка / Ф. Поспишил, М. Цвикрова, М. Грубцова [и др.]. – М. : Наука, 1981. – С. 150–162.

484. Драгунов, С. С. Химическая характеристика гуминовых кислот и их физиологическая активность // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Днепропетровск, 1980. – Т. 7. – С. 5–22.
485. Сравнительная характеристика физиологически активных препаратов гумусовой природы методом инфракрасной спектроскопии / Р. А. Корбанюк, Р. А. Кравченко, Р. Н. Кравченко [и др.] // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Днепропетровск, 1980. – Т. 7. – С. 22–31.
486. Наумова, Г. В. Возможные направления использования торфа в биотехнологии // Торфяная пром-сть. – 1987. – № 2. – С. 13–16.
487. Ломовский, О. И. Прикладная механохимия: применение в пищевой промышленности и сельском хозяйстве // Обработка дисперсных материалов и сред. – Одесса : НПО «Вотум», 2002. – Вып. 12. – С. 133–149.
488. Юдина, Н. В. Механохимические превращения в торфах различных типов / Н. В. Юдина, А. В. Зверева, О. И. Ломовский // Химия твердого топлива. – 2002. – № 5. – С. 3–10.
489. Юдина, Н. В. Водорастворимые биологически активные вещества из торфа / Н. В. Юдина, А. А. Иванов, О. И. Ломовский // Международная научно-практическая конференция «Высокие технологии добычи, глубокой переработки и использования болотно-озерных отложений» (Томск, 12–15 марта 2003 г.) : тез. докл. – Томск, 2003. – С. 87–189.
490. Изменение состава и свойств липидов торфов при механохимической обработке / А. А. Иванов, А. В. Савельева, Н. В. Юдина, О. И. Ломовский // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, № 3. – С. 512–516.
491. Применение механохимической технологии переработки торфа для получения биологически активных препаратов / А. А. Иванов, А. В. Савельева, Н. В. Юдина [и др.] // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы II всерос. конф. – Барнаул, 2005. – Кн. 1. – С. 216–220.
492. Состав и свойства водорастворимых веществ из торфа / А. А. Иванов, А. В. Савельева, Н. В. Юдина [и др.] // Почвы – национальное достояние России : материалы IV съезда Докучаевского общества почвоведов (Новосибирск, 2004 г.). – Новосибирск, 2004. – Кн. 1. – С. 504.
493. Изменение состава и свойств водорастворимых компонентов торфа при механохимической обработке / О. И. Ломовский, А. А. Иванов, Н. В. Юдина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12, № 3. – С. 355–361.
494. Каталитические свойства механоактивированных гуминовых препаратов в процессе восстановления кислорода / Н. В. Юдина, А. А. Иванов, А. В. Савельева [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, № 1. – С. 48–53.
495. Влияние продуктов механохимической активации торфа и древесного сырья на морфогенез растений / О. А. Рожанская, Н. В. Юдина, К. Г. Королев, О. И. Ломовский // Химия растит. сырья. – 2003. – № 3. – С. 29–34.
496. Иванов, А. А. Химические и структурные превращения органических компонентов торфов после механоактивации : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск : ИХН СО РАН, 2005. – 22 с.
497. Болдырев, В. В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР // Механохимический синтез в неорганической химии / отв. ред. Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск : Наука, Сиб. отд-ние, 1991. – С. 5–32.
498. Молчанов, В. В. Применение механохимии в катализе: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Новосибирск : ИК СО РАН, 2002. – 36 с.

499. Молчанов, В. В. Механохимия катализаторов / В. В. Молчанов, Р. А. Буянов // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 5. – С. 476–493.
500. Буянов, Р. А. Применение метода механохимической активации в малоотходных, энергосберегающих технологиях производства катализаторов и носителей / Р. А. Буянов, В. В. Молчанов // Хим. пром-сть. – 1996. – № 3. – С. 152–157.
501. Максимов, Г. М. Новые технологии гетерополиоксидов и катализаторов на их основе / Г. М. Максимов, В. В. Молчанов, В. В. Гойдин // Хим. пром-сть. – 1998. – № 10. – С. 599–601.
502. Молчанов, В. В. Механохимический синтез ванадатов щелочных металлов / В. В. Молчанов, Г. М. Максимов, Л. М. Плясова // Неорг. материалы. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 555–558.
503. Катализатор и способ получения углерода и водорода из метана : пат. 2116829 Рос. Федерация : МПК⁶ В 01 J 23/755, В 01 J 23/72, В 01 J 23/745, В 01 J 21/04, С 01 В 31/04, С 01 В 3/26 / В. В. Молчанов. – № 97103664/04 ; заявл. 12.03.97 ; опубл. 10.08.98.
504. Исупова, Л. А. Физико-химические основы приготовления массивных оксидных катализаторов глубокого окисления с использованием метода механохимической активации : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Новосибирск : ИК СО РАН, 2001. – 36 с.
505. Остроушко, А. А. Синтез, физико-химические и каталитические свойства перовскитов / А. А. Остроушко, Э. Шуберт, Л. И. Журавлева // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 8. – С. 1311–1320.
506. Monolith perovskite catalysts for environmentally benign fuel combustion ant toxic wastes incineration / L. A. Isupova, V. A. Sadykov, S. F. Tikhov [et al.] // Environmental Catalysis for a Better World and Life : proc. 1st world congr. (Pisa, Italy, 1–5 May, 1995). – Pisa, 1995. – P. 167–170.
507. Monolith perovskite catalysts for environmentally benign fuel combustion ant toxic wastes incineration / L. A. Isupova, V. A. Sadykov, S. F. Tikhov [et al.] // Catalysis Today. – 1996. – Vol. 27, N 1–2. – P. 249–256.
508. Isupova, L. A. Monolith honeycomb mixed oxide catalysts for methane oxidation / L. A. Isupova, G. M. Alikina, O. I. Snegirenko // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – Vol. 130. – P. 3783–3788.
509. Sadykov, V. A. Oxide catalysts for ammonia oxidation in nitric acid production: properties and perspectives / V. A. Sadykov, L. A. Isupova, I. A. Zolotar'skii // Appl. Catal.: A General. – 2000. – Vol. 204, Iss. 1. – P. 59–87.
510. Wutzler, B. The influence of mechanical activation of quartz and quartz – gamma-alumina mixtures on the sodium A zeolite formation // Cryst. Res. Technol. – 1991. – Vol. 26. – P. 317.
511. Синтез сложных оксидных катализаторов с использованием механической активации / Б. П. Золотовский, Д. П. Клевцов, С. М. Парамзин, Р. А. Буянов // Механохимический синтез в неорганической химии. – Новосибирск : Наука, 1991. – С. 125–134.
512. Рустамов, Ф. Исследование влияния механообработки на формирование сложного молибденооксидного катализатора // Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 62, № 12. – С. 2687–2691.
513. Алхазов, Т. Г. Механообработка в синтезе сложного молибденооксидного катализатора окислительного аммонолиза пропилена // Научные основы приготовления и технология катализаторов : тез. докл. II всесоюз. совещ. (Минск, 1989). – Минск, 1989. – С. 8.

514. Демидов, Л. В. Безотходная технология приготовления железомолибденового катализатора синтеза формальдегида // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Республика Беларусь, г. Минск, 24–29 мая 1993 г.). – Минск, 1993. – Т. 1. – С. 319–320.
515. Чукин, Г. Д. Особенности формирования структуры алюмоникельмолибденовых катализаторов при применении УДА-технологии // УДА-технология : тез. докл. II семинара (Таллин, 6–8 сент. 1983 г.). – Таллин, 1983. – С. 58–59.
516. Молчанов, В. В. Механохимия в катализе // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 166–168.
517. Борисов, А. П. Твердофазный синтез координационных соединений висмута / А. П. Борисов, В. Д. Махаев // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Ч. 1. – С. 51–52.
518. Никоноров, Ю. И. Фторирование углеродных материалов в вибрационной мельнице // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – Вып. 12, № 5. – С. 74–78.
519. Болдырев, В. В. Использование механохимии в создании «сухих» технологических процессов // Соросовский образоват. журн. – 1997. – № 12. – С. 48–52.
520. Дезинтегратор как химический реактор для производства синтетических смол / В. В. Гольдштейн, И. Я. Данилов, А. Э. Аллик [и др.] // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 2. – С. 180–181.
521. Капустян, В. М. Полимеризация мономеров в твердой фазе в условиях высокого давления и напряжений сдвига / В. М. Капустян, А. А. Жаров, Н. С. Ениколопан // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 179, № 3. – С. 627–628.
522. Чистотина, Н. П. Полимеризация метилметакрилата при деформации твердых циклопентадиена и бутадиена под высоким давлением / Н. П. Чистотина, А. А. Жаров, Н. С. Ениколопан // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 209, № 4. – С. 900–902.
523. Абрамов, В. С. Реакция Дильса-Адлера при деформации твердых циклопентадиена и бутадиена под высоким давлением / В. С. Абрамов, А. А. Жаров, В. М. Жулин // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1977. – Вып. 2, № 4. – С. 965–968.
524. Соловьева, А. Б. Химические превращения малеиновой и фумаровой кислот под действием высоких давлений / А. Б. Соловьева, В. А. Жорин, Н. С. Ениколопан // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 240, № 1. – С. 125–127.
525. Dubinskaya, A. M. Mechanochemical transformation in organic substances // Chem. Rev. – 1998. – Vol. 23. – P. 201–261.
526. Shakhshneider, T. P. Mechanochemical synthesis and mechanical activation of drugs / T. P. Shakhshneider, V. V. Boldyrev // Reactivity of molecular solids / ed. E. Boldyreva, V. Boldyrev. – [S.L.], 1999. – P. 271–311.
527. Ikekava, A. Mechanochemistry of organic optical isomers / A. Ikekava, S. Haya-kawa // Siberian J. of Chemistry. – 1991. – N 5. – P. 19–24.
528. Зайкова, Т. О. Механохимические превращения оптически активной кислоты – лейцина / Т. О. Зайкова, О. И. Ломовский, А. В. Рукавишников // Журн. общей химии. – 1996. – Т. 66, № 4. – С. 643–647.

529. Mechanochemical reactions of solid organic compounds / A. V. Dushkin, E. V. Nagovitsina, V. V. Boldyrev, A. G. Druganov // *Siberian J. of Chemistry*. – 1991. – N 5. – P. 75–81.
530. Реакция ацилирования первичных ароматических аминов в условиях механохимического синтеза / В. П. Чуев, Л. А. Лягина, Е. Ю. Иванов, В. В. Болдырев. // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 315, № 4. – С. 916–920.
531. Халиков, С. С. Механохимические реакции ацилирования толуидина карбоновыми кислотами / С. С. Халиков, А. В. Авдеева, Х. Н. Арипов // *Узбекский хим. журн.* – 1995. – № 2. – С. 74–76.
532. Леонтьев, А. И. Твердофазные реакции ароматических аминов с карбоновыми кислотами в условиях деформации сдвига и высоких давлений / А. И. Леонтьев, А. А. Жаров, Н. П. Чистотина // *Изв. РАН. Серия хим.* – 1992. – № 9. – С. 2147–2152.
533. Халиков, С. С. Механохимические реакции ацилирования толуидина карбоновыми кислотами // *Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ*. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 101.
534. Халиков, С. С. Механохимические реакции ацилирования толуидина карбоновыми кислотами / С. С. Халиков, А. В. Авдеева, Х. Н. Арипов // *Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ*. – Одесса : НПО «Вотум», 1991. – С. 269–274.
535. Механохимический синтез фталазола / В. П. Чуев, Л. А. Лягина, Е. Ю. Иванов, В. В. Болдырев // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 307, № 6. – С. 142–143.
536. Чуев, В. П. Твердофазное взаимодействие фталиевого ангидрида с норсульфазолом при их совместном активировании // *Сиб. хим. журн.* – 1991. – № 1. – С. 133–139.
537. Волков, В. П. Особенности протекания твердофазной реакции амидообразования в условиях механических воздействий / В. П. Волков, А. А. Хзарджян, Г. Ф. Рогинская // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 1. – С. 85–86.
538. Кутлымуратов, А. П. Математическая статистика механохимического взаимодействия бензимидазола-2-метил-карбамата с полиметакриловой кислотой / А. П. Кутлымуратов, С. С. Халиков, Х. Н. Арипов // *Материалы комплекса научных мероприятий стран СНГ. Механохимические процессы* (Одесса, 1997). – Одесса : НПО «Вотум». – 1997. – Ч. 3. – С. 70.
539. Чуев, В. П. Перспективы промышленного использования механохимического синтеза в производстве лекарственных препаратов, витаминов и полупродуктов // *Научная школа «Вибротехнология-92»* (Одесса, 1992) : конспекты лекций. – Одесса : НПО «Вотум». – 1992. – С. 43–44.
540. Реакция ацилирования первичных ароматических аминов в условиях механохимического синтеза / В. П. Чуев, Л. А. Лягина, Е. Ю. Иванов, В. В. Болдырев // Докл. АН СССР. – 1991. – Т. 315, № 4. – С. 916–920.
541. Твердофазное взаимодействие фталиевого ангидрида с норсульфазолом при их совместном активировании / В. П. Чуев, Л. А. Лягина, Е. Ю. Иванов, В. В. Болдырев // *Сиб. хим. журн.* – 1991. – № 1. – С. 133–138.
542. Kaupp, G. Waste-free solid state synthesis with quantitative yield / G. Kaupp, J. Schmeyers, J. Boy // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 43. – P. 55–61.
543. Королев, К. Г. Механохимические подходы к переработке хлорорганических веществ / К. Г. Королев, О. И. Ломовский, В. Н. Сильников // *Обработка дис-*

- персных сред и материалов : сб. науч. тр. – Одесса : НПО «Вотум», 2003. – Вып. 13. – С. 103–108.
544. Toda, F. Solvent-free Dieckmann condensation reactions of diethyl adipate and pimelate / F. Toda, T. Suzuki, S. Higa // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1998. – Vol. 1, N 21. – P. 3521–3522.
 545. Мамылов, С. Г. База данных «Прикладная механохимия» / С. Г. Мамылов, О. И. Ломовский // *Обработка дисперсных материалов и сред : сб. науч. тр. – Одесса : НПО «Вотум», 2000. – С. 118–120.*
 546. Чуев, В. П. Твердофазный синтез солей аскорбиновой кислоты / В. П. Чуев, В. М. Белова, Е. Ю. Иванов // *Химико-фармацевт. журн.* – 1991. – Т. 25, № 2. – С. 49–52.
 547. Чуев, В. П. Механохимический синтез солей аскорбиновой кислоты // *Механохимический синтез : докл. всесоюз. науч.-техн. конф. (Владивосток, 1990) – Владивосток, 1990. – С. 172–175.*
 548. Boldyrev, V. V. On some problems of mechanical activation of solids / V. V. Boldyrev // *IV Japan-Russia Symposium on Mechanochemistry (Nagoya, 23–26 March, 1992) : proc. – Kyoto : Soc. Powder Tech. Japan, 1992. – P. 1–21.*
 549. Aggregation processes in the reactivity of mechanically activated organic solids / A. V. Dushkin, Z. Yu. Rykova, T. P. Shakhshneider, V. V. Boldyrev // *Int. J. Mechanochem. Mech. Alloying.* – 1994. – Vol. 1. – P. 48–55.
 550. Зайцев, Б. Н. Криофрактографическое изучение структурных превращений при механохимической нейтрализации органических кислот / Б. Н. Зайцев, А. В. Душкин, В. В. Болдырев // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2001. – Т. 65, № 9. – С. 1292–1295.
 551. Boldyrev, V. V. Reactivity of solids: past, present and future. – Oxford : Blackwell Sci., 1996. – P. 267–285.
 552. Shan, N. Mechanochemistry and co-crystal formation: effect of solvent on reaction kinetics / N. Shan, F. Toda, W. Jones // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 2372–2373.
 553. Душкин, А. В. Возможности механохимической технологии органического синтеза и получения новых материалов // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2004. – Т. 12, № 3. – С. 251–274.
 554. Dushkin, A. V. Synthesis and evaluation of ulcerogenic activity of instant disperse solid systems based on acetylsalicylic acid and biologically active licorice components / A. V. Dushkin, L. M. Karnatovskaya, E. N. Chabueva // *Pharm. Chem. J.* – 2001. – Vol. 35, N 11. – P. 605–607.
 555. Krishna, A. K. Micellar solubilization of a new antimalarial drug, beta-arteether / A. K. Krishna, D. R. Flanagan // *J. Pharm. Sci.* – 1989. – Vol. 78, N 7. – P. 574–576.
 556. Сухие технологические процессы, базирующиеся на химических реакциях в твердой фазе. 1. Получение быстрорастворимых дисперсных форм лекарственных веществ методом механической активации / В. В. Болдырев, Т. П. Шахтшнейдер, Л. П. Бурлева [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 1994. – Т. 2, № 1. – С. 455–459.
 557. Stabilization of amorphous indomethacin by co-grinding in a ternary mixture / T. Watanabe, I. Ohno, N. Wakiyama [et al.] // *Int. J. Pharm.* – 2002. – Vol. 241. – P. 103–111.
 558. Накаи, И. Механохимическое действие помола на молекулярное состояние медицинских препаратов // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1987. – Вып. 17, № 5. – С. 31–36.

559. Yamamoto, K. Inclusion compound formation by co-grinding of cyclodextrin and host drugs / K. Yamamoto, Y. Nakai // *Siberian J. Chem.* – 1991. – N 5. – P. 51–55.
560. Gines, J. M. Determination of the stoichiometry of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid- β -cyclodextrin complexes in solution and in solid state / J. M. Gines, M. J. Arias, J. I. Perez-Martinez // *Thermochimica Acta.* – 1998. – Vol. 321. – P. 53–58.
561. Influence of the preparation method on the physicochemical properties of ketoprofen-cyclodextrin binary systems / P. Mura, M. T. Faucci, P. L. Parrini [et al.] // *Int. J. Pharm.* – 1999. – Vol. 179. – P. 117–128.
562. Mura, P. Effects of grinding with microcrystalline cellulose and cyclodextrins on the ketoprofen physicochemical properties / P. Mura, M. T. Faucci, P. L. Parrini // *Drug Develop. Ind. Pharm.* – 2001. – Vol. 27, N 2. – P. 119–128.
563. Lin, S.-Y. Inclusion complex formation of acetaminophen by heating and cogrinding with cyclodextrins / S.-Y. Lin, R. I. Perng // *J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry.* – 1992. – Vol. 14. – P. 149–156.
564. Nagahama, M. Formation of molecular alloys by solid-state vitrification / M. Nagahama, H. Suga, O. Andersson // *Thermochimica Acta.* – 2000. – Vol. 363. – P. 163–174.
565. The mechanochemical preparation of solid disperse systems of ibuprofen – polyethylene glycol / T. P. Shakhshneider, M. A. Vasilchenko, A. A. Politov, V. V. Boldyrev // *Int. J. Pharm.* – 1996. – Vol. 130. – P. 25–32.
566. 20-Hydroxyecdysone release from biodegradable device: the effect of size and shape / M. Ditrach, P. Solich, L. Opletal [et al.] // *Drug. Develop. Ind. Pharm.* – 2000. – Vol. 26, N 6. – P. 1285–1291.
567. Bettinetti, G. Interaction of naproxen with α -cyclodextrin and its noncyclic analog maltohexaose / G. Bettinetti, M. Sorrenti, A. Negri // *Pharm. Res.* – 1999. – Vol. 16, N 5. – P. 689–694.
568. Interaction between naproxen and maltoheptaose, non-cyclic analog of β -cyclodextrin / G. P. Bettinetti, P. Mura, F. Melani [et al.] // *J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry.* – 1996. – Vol. 25. – P. 327–338.
569. Enhancement of oral bioavailability and pharmacological effect of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2,3-bis(methoxycarbonyl)-4-hydroxy-6,7,8-trimethoxynaphthalene (TA-7552), a new hypocholesterolemic agent, by micronization in co-ground mixture with D-mannitol / H. Kubo, T. Osawa, K. Takashima, M. Mizobe // *Biol. Pharm. Bull.* – 1996. – Vol. 19, N 5. – P. 741–747.
570. Physicochemical characterization and drug release studies of naproxen solid dispersions using lactose as a carrier / N. Hirasawa, K. Danjo, M. Haruna, A. Otsuki // *Chem. Pharm. Bull.* – 1998. – Vol. 46, N 6. – P. 1027–1030.
571. Hirasawa, N. Lactose as a low molecular weight carrier of solid dispersions for carbamazepine and etheznamide / N. Hirasawa, H. Okamoto, K. Danjo // *Chem. Pharm. Bull.* – 1999. – Vol. 47, N 3. – P. 417–420.
572. Sorokina, I. V. Pharmacological activity of complexes of nonsteroidal anti-inflammatory drugs with glycyrrhizic acid obtained by liquid and solid-state synthesis / I. V. Sorokina, T. G. Tolstikova, M. P. Dolgikh // *Phar. Chem. J.* – 2002. – Vol. 36, N 1. – P. 11–13.
573. Oguchi, T. Specific complexation of ursodeoxycholic acid with guest compounds induced by co-grinding / T. Oguchi, K. Kazama, E. Yonemochi // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – N 2. – P. 2815–2820.
574. Oguchi, T. Specific complexation of ursodeoxycholic acid with guest compounds induced by co-grinding. II. Effect of grinding temperature on the mechanochemical

- complexation / T. Oguchi, K. Kazama, T. Fukami // *Bull. Chem. Soc. Japan*. – 2003. – Vol. 76. – P. 515–521.
575. Oguchi, T. Elucidation of solid-state complexation in ground mixtures of cholic acid and guest compounds / T. Oguchi, Y. Tozuka, T. Hanawa // *Chem. Pharm. Bull.* – 2002. – Vol. 50, N 7. – P. 887–891.
 576. Kaupp, G. Solid-state molecular syntheses: complete reactions without auxiliaries based on the new solid-state mechanism // *Cryst. Eng. Comm.* – 2003. – Vol. 5, N 23. – P. 117–133.
 577. Технология нового поколения антигельминтных средств на основе бензимидазолил-2 метилкарбамата механохимическим способом / С. С. Халиков, А. П. Кутлымуратов, Е. Л. Кристаллович, Х. Н. Арипов // *Химия природ. соединений*. – 1997. – Спец. вып. – С. 91–94.
 578. Халиков, С. С. Диспергированные системы физиологически активных соединений / С. С. Халиков, Н. К. Сапарбоева, Х. Н. Арипов // *Технологические проблемы измельчения и активации : материалы науч.-техн. семинара стран СНГ* (Могилев, 1993). – Могилев, 1993. – С. 235–238.
 579. Халиков, С. С. Процессы измельчения в технологии приготовления БАС. Смазывающиеся порошки / С. С. Халиков, Н. К. Сапарбоева, Х. Н. Арипов // *Узбекский хим. журн.* – 1994. – Т. 5. – С. 71–77.
 580. Губская, А. В. Получение и исследование свойств криопорошков лекарственных препаратов : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Харьков, 1993. – 18 с.
 581. Дубинская, А. М. Механохимия лекарственных веществ // *Химико-фармацевт. журн.* – 1989. – Т. 23, № 2. – С. 755–764.
 582. Gubskaya, A. V. Effect of cryogrinding on physicochemical properties of drugs / A. V. Gubskaya, Yu. V. Lisnyak, Yu. P. Blagoy // *Drug Develop. Ind. Pharm.* – 1995. – Vol. 21, N 17. – P. 1953–1964; *ibid.* – P. 1965–1974.
 583. Суходуб, Л. Ф. Криоизмельчение лекарственного сырья и лекарственных препаратов / Л. Ф. Суходуб, В. А. Касьяненко, А. В. Губская // *Технологические проблемы измельчения и активации : материалы науч.-техн. семинара стран СНГ* (Могилев, 1993). – Могилев, 1993. – С. 235–238.
 584. Change of hypotensive effect of clonidine by mechanical treatment / V. V. Boldyrev, A. L. Markel, F. Yu. Yagodin, A. V. Dushkin // *La Riforma Medica*. – 1990. – Vol. 105, N 3. – P. 49–53.
 585. Савицкая, А. В. Механическая активация сульфамонетоксина при диспергировании / А. В. Савицкая, М. Л. Езерский // *Коллоид. журн.* – 1991. – Т. 53, вып. 17. – С. 107–108.
 586. Езерский, М. Л. Механическая активация сульфаниламидов при диспергировании / М. Л. Езерский, А. В. Савицкая // *Журн. физ. химии*. – 1992. – Т. 66. – С. 3109–3114.
 587. Use of Mechanochemical activation to modify properties of bioactive compounds / V. P. Chuev, O. D. Kameneva, T. M. Chikalo, V. M. Nikitchenko // *Siberian J. of Chemistry*. – 1991. – N 5. – P. 156–157.
 588. Shakhshneider, T. P. Phase transformation in sulfathiazole during mechanical activation / T. P. Shakhshneider, V. V. Boldyrev // *Drug Develop. Ind. Pharm.* – 1993. – Vol. 19. – P. 2055–2059.
 589. Изменение физико-химических свойств аспирина под действием механической обработки / В. А. Полубояров, И. А. Паули, М. Л. Шепотыко, В. В. Болдырев // *Докл. РАН*. – 1995. – Т. 342, вып. 4. – С. 491–493.

590. Савицкая, А. В. Механическое диспергирование сульфаниламидов / А. В. Савицкая, М. Л. Езерский // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 2. – С. 47–49.
591. Полубояров, В. А. Влияние механической обработки аспирина на его реакционную способность / В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, С. Н. Киселевич. – Новосибирск, 1998. – 40 с.
592. Савицкая, А. В. Термодинамические характеристики порошков сульфалена, диспергированных на измельчителях разного типа // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 164–166.
593. Савицкая, А. В. Механическая активация сульфаниламидов при диспергировании : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М. : Рос. химико-технол. ун-т, 1994. – 20 с.
594. Ермакова, Т. П. Исследование процесса измельчения кристаллического кварца – наполнителя стоматологического композиционного материала // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VI всесоюз. семинара (Таллинн, 5–7 сент. 1989 г.). – Таллинн, 1989. – С. 143–144.
595. Старосветский, С. И. Технологический комплекс обработки материалов для зуботехнических абразивных изделий // Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 65.
596. Шахтшнейдер, Т. П. Фазовые превращения в норсульфазоле при механической активации // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 1. – С. 20–21.
597. Шахтшнейдер, Т. П. Механохимический синтез метастабильной фазы норсульфазола / Т. П. Шахтшнейдер, Е. А. Хан // Механохимический синтез : докл. всесоюз. науч.-техн. конф. (Владивосток, 1990). – Владивосток, 1990. – С. 169–171.
598. The influence of aggregation processes on the reactivity of solids under mechanical treatment / T. P. Shakhshneider, V. V. Boldyrev, A. V. Dushkin, Z. U. Rykova // Drug Develop. Ind. Pharm. – 1993. – Vol. 19, N 16. – P. 205–206.
599. Shakhshneider, T. P. Phase transformations and stabilization of metastable states of molecular crystals under mechanical activation // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 101–103. – P. 851–856.
600. Mechanochemical preparation of drug-carrier solid dispersions / T. P. Shakhshneider, M. A. Vasilchenko, A. A. Politov, V. V. Boldyrev // J. Therm. Anal. – 1997. – Vol. 48, N 3. – P. 491–501.
601. Леонидов, Н. Б. Стабилизация неравновесных конформеров органического вещества в растворе за счет их ассоциации и последующей сольватации // Рос. хим. журн. – 1997. – Т. 41, № 5. – С. 22–32.
602. Вшивков, С. А. Фазовые переходы в растворах полимеров, индуцированные механическим полем / С. А. Вшивков, С. Г. Куличихин, Е. В. Русинова // Успехи химии. – 1998. – Т. 67, № 3. – С. 261–272.
603. Барбарэ, Л. В. Особенности воздействия ударно-волнового и статического сжатия на кристаллические полимеры / Л. В. Барбарэ, В. П. Рошупкин // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 2. – С. 86.

604. Егоров, И. Л. Механохимия и ее роль в технологии готовых лекарственных средств / И. Л. Егоров, Ле Кван Нгием // Комплекс научных и научно-технологических мероприятий стран СНГ. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 266.
605. Луговая, В. А. Механохимическая деградация клинического декстрина // Вестн. Харьк. ун-та. – 1993. – № 378. – С. 86–88.
606. Полухина, Л. М. Механоактивация процесса модифицирования поливинилхлорида с целью улучшения эксплуатационных свойств полимерных пленок на его основе / Л. М. Полухина, Н. К. Барамбойм // Технологические проблемы измельчения и активации : материалы науч.-техн. семинара стран СНГ (Могилев, 1993). – Могилев, 1993. – С. 70–72.
607. Токпаев, А. Х. Гепатозащитная активность салсоколлина и оптимизация его лекарственной формы / А. Х. Токпаев, К. И. Итжаханова, У. А. Кулмагомбетова // Поиск и создание методов получения фитопрепаратов. – Алматы : Гылым, 1997. – С. 372–382.
608. Жуков, С. В. Механохимический способ создания пролонгированной формы медамина // Всесоюзная научная школа «Вибротехнология-91» (Одесса, 1991) : конспекты лекций. – Одесса : НПО «Вотум», 1991. – С. 54–55.
609. Сухие технологические процессы, базирующиеся на химических реакциях в твердой фазе / В. В. Болдырев [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – Т. 2, № 1. – С. 455–459.
610. Душкин, А. В. Механохимическая технология производства фармацевтических дисперсных систем / А. В. Душкин, В. В. Болдырев // Перспективы развития биопрепаратов (Новосибирск, 1995) : тез. науч. докл. – Новосибирск, 1995. – С. 10–11.
611. Способ получения твердой быстрорастворимой дисперсной системы, содержащей ацетилсалициловую кислоту : пат. 2099058 Рос. Федерация : МПК⁶ А 61 К 31/60, А 61 К 31/61 / Душкин А. В., Рыкова Ж. Ю., Болдырев В. В. – № 5047918/14 ; заявл. 15.06.92 ; опубл. 20.12.97.
612. Шахтштейдер, Т. П. Солюбилизация ибупрофена с помощью механической активации с полимерными и неорганическими матрицами / Т. П. Шахтштейдер, М. А. Васильченко, А. А. Политов // Механохимия и механическая активация : докл. междунар. науч. семинара (Санкт-Петербург, 1995). – СПб., 1995. – С. 11.
613. Способ получения биологически активных твердых дисперсных систем : а. с. 1659434 СССР : МКИ⁵ С 08 L 1/02, А 61 К 31/715 / Ю. А. Ягодин, В. В. Болдырев. – № 4388439 ; заявл. 01.02.88 ; опубл. 30.06.91.
614. Boldyrev, V. V. Mechanochemical preparation of solid-state dispersion of sulfathiazole in polyvinylpyrrolidone / V. V. Boldyrev, L. P. Burleva, T. P. Shachtshneider // 1st International Conference on Mechanochemistry (Kosice-Slovakia, March 23–26, 1993) : book of abstracts. – Kosice, 1993. – P. 21.
615. Бабиевская, Е. К. Твердофазный синтез растворимых форм аспирина / Е. К. Бабиевская, А. Ф. Исаев, М. А. Докукина // Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 268.
616. Preparation of the disperse systems of sulfathiazole-polyvinylpyrrolidone by mechanical activation / V. V. Boldyrev, T. P. Shachtshneider, L. P. Burleva, V. A. Severtsev // Drug Develop. Ind. Pharm. – 1994. – Vol. 20, N 6. – P. 1103–1114.
617. Ягодин, Ю. А. Синтез и растворение привитого комплекса ацетилсалициловая кислота – целлюлоза / Ю. А. Ягодин, В. В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1989. – Вып. 2. – С. 37–40.

618. Ягодин, Ю. А. Растворение ацетилсалициловой кислоты в зависимости от комплексобразования ее с целлюлозой / Ю. А. Ягодин, В. В. Болдырев // Химико-фармацевт. журн. – 1989. – Т. 23, № 7. – С. 863–866.
619. Дубинская, А. Повышение скорости растворения и растворимости фармацевтических препаратов / А. Дубинская, Л. Якушев, Е. Аверева // Химико-фармацевт. журн. – 1988. – Т. 22, № 9. – С. 1125–1132.
620. Mechanochemical preparation of drug-carrier solid dispersions / T. P. Shakhtshneider, M. A. Vasilchenko, A. A. Polotov // Workbook 2nd Symposium/Workshops on Pharmacy and Thermal Analysis (Geneva, 1995). – Geneva, 1995. – P. 31.
621. Topochemistry of the initial stages of the dissolution of single crystals of acetaminophen / T. P. Shakhtshneider, V. V. Boldyrev, M. A. Vasilchenko, D. Yu. Naumov // J. of Pharmaceutical Science. – 1996. – Vol. 85, N 9. – P. 929–934.
622. Vasilchenko, M. A. Mechanochemical preparation of water-soluble solid dispersions of ibuprofen and paracetamol with organic and inorganic carriers / M. A. Vasilchenko, T. P. Shakhtshneider, V. V. Boldyrev // INCOME-2 : 2nd International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Activation (Novosibirsk, 12–16 Aug., 1997). – Novosibirsk, 1997. – P. 85.
623. Дубинская, А. М. Образование комплексов лекарственных веществ с полимерами при совместном механическом измельчении // Механохимический синтез : докл. всесоюз. науч.-техн. конф. (Владивосток, 1990) – Владивосток, 1990. – С. 157–161.
624. Халиков, С. С. Исследование свойств микрокристаллической целлюлозы и ее комплексов с медицинским веществом бензимидазол после механической активации / С. С. Халиков, Г. П. Журавлева, П. П. Ларин // Химия природ. соединений. – 1995. – № 2. – С. 303–307.
625. Khalikov, S. S. Mechanochemical reaction of lappaconotine hydrobromide with cellulose / S. S. Khalikov, T. Yu. Pominova, Kh. N. Aripov // International Conference «Modern Problems of Polymer» (Tashkent, 1995) : sci. abstracts. – Tashkent, 1995. – P. 185–186.
626. Халиков, С. С. Модификация свойств аллапинина и дезоксипеганина путем их мехобработки / С. С. Халиков, Х. Н. Арипов // Химия природ. соединений. – 1995. – № 2. – С. 272–276.
627. Khalikov, S. S. Mechanochemical interaction of alkaloids with natural polymers / S. S. Khalikov, Kh. N. Aripov // Oxidation Communications. – 1995. – N 2. – P. 321–324.
628. Чуев, В. П. Твердофазное комплексобразование йода с полимерами при совместной механоактивации // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 163–164.
629. Khalikov, S. S. Mechanochemical reactions of antihelminthic substances with natural and synthetic polymers // International Conference «Modern Problems of Polymer» (Tashkent, 1995) : sci. abstracts. – Tashkent, 1995. – P. 220–221.
630. Khalikov, S. S. Study of mechanochemical reactions of antihelminthic substances with natural and synthetic polymers / S. S. Khalikov, A. P. Kutlymuratov, Kh. N. Aripov // Proceedings 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules (Seoul, August 4–9, 1996). – Seoul, 1996. – P. 400.
631. Кутлымуратов, А. П. Механохимическая технология антигельминтных препаратов медапек и медамин : автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Ташкент : Узбекская АН, 1997. – 20 с.

632. Кутлымуратов, А. П. Механохимическое взаимодействие бензимидазола с проантоцианидинами растительного происхождения // *Химия природ. соединений*. – 1997. – Спец. вып., ч. 2. – С. 99–102.
633. Халиков, С. С. Механохимические проблемы иммобилизации лекарственных веществ полимерами / С. С. Халиков, Х. Н. Арипов // *Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ*. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 267–268.
634. Халиков, С. С. Механохимический синтез иммобилизованных лекарственных средств // *Научная школа «Вибротехнология-92»* (Одесса, 1992): конспекты лекций. – Одесса : НПО «Вотум», 1992. – С. 42–43.
635. Исупов, В. П. Влияние предварительной механической активации гидроксида алюминия на интеркаляцию в него хлорида лития / В. П. Исупов, Л. Т. Менжерес, Л. Е. Чупахина // *XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел* (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 2. – С. 25–26.
636. Исупов, В. П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия : дис. ... д-ра хим. наук. – Новосибирск : ИХТТМ СО РАН, 1998. – 250 с.
637. Способ приготовления пломбировочной амальгамы : а. с. 1547103 СССР : МКИ⁵ А 61 К 6/04 / Т. П. Григорьева, Е. Ю. Иванов, В. В. Болдырев [и др.]. – № 3910557/28-14 ; заявл. 11.06.85 ; опубл. 01.11.89.
638. Григорьева, Т. П. Кристаллизация меднооловянных амальгам / Т. П. Григорьева, Е. Ю. Иванов, В. В. Болдырев // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. – 1989. – Вып. 3. – С. 73–75.
639. Способ приготовления пломбировочной амальгамы : а. с. 1585942 СССР : МКИ⁵ А 61 К 06/04 / Т. П. Григорьева, Е. Ю. Иванов, В. В. Болдырев [и др.]. – № 4084724/31-14 ; заявл. 24.06.86 ; опубл. 15.04.90.
640. Способ приготовления пломбировочной амальгамы : а. с. 1630035 СССР : МКИ⁵ А 61 К 06/04 / Т. П. Григорьева [и др.]. – № 4248231 ; заявл. 19.05.89 ; опубл. 22.10.90.
641. Состав амальгамы для пломбирования зубов : а. с. 1560210 СССР : МКИ⁵ А 61 К 6/04 / Т. П. Григорьева, В. В. Болдырев, Е. Ю. Иванов [и др.]. – № 4103088 ; заявл. 18.07.86 ; опубл. 30.04.90.
642. Влияние атмосферы при механическом синтезе сплавов ниобия / В. И. Фадеева [и др.] // *Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ*. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 282.
643. Буякова, С. П. Композиционный материал на основе никелидов титана и ультрадисперсного порошка диоксида циркония / С. П. Буякова, А. Г. Мельников, С. Н. Кульков // *Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры. Получение, свойства, применение : материалы межрегион. конф.* (Красноярск, 17–19 дек. 1996 г.). – Красноярск : КГТУ – С. 133.
644. Бузов, А. А. Твердофазное ацилирование производных гидразина глутаровым ангидридом // *Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ*. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 286.
645. Зеленецкий, С. Н. Получение из хитина хитозана и карбоксиметилловых эфиров хитина и хитозана в твердой фазе в условиях сдвиговых деформаций // *Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ*. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 275.
646. Study of aspen wood carboxymethylation / A. I. Galotshkin, N. G. Bazarnova, V. I. Markin, I. B. Katrakov // *International Conference Natural Products and*

- Physiologically Active Substances (Novosibirsk, 1998). – Novosibirsk : NIOCh SB RAS, 1998. – P. 119.
647. Базарнова, Н. Г. Химические превращения древесины в реакциях о-ацилирования и этерификации : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Красноярск : СГТУ, 1999. – 40 с.
 648. Способ получения карбоксиметилцеллюлозы : пат. 2155191 Рос. Федерация : МПК⁷ С 08 В 11/12, С 08 В 15/04 / О. И. Ломовский, Е. И. Фадеев. – № 99115200/04 ; заявл. 14.07.99 ; опубл. 27.08.00.
 649. Яковлева, И. И. Изучение последовательных реакций на примере синтеза сложных эфиров при деформации твердых реагентов в условиях динамического и статического сжатия : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М. : ИОХ РАН, 1990. – 24 с.
 650. Dushkin, A. V. Molecular complexes of glycyrrhic acid with antiinflammatory drugs / A. V. Dushkin, L. M. Karnatovskaya, E. N. Chabueva // International Conference «Medicinal Raw Materials and Phitopreparation» (Karaganda, September 29–October 1, 1999) : book of abstracts. – Karaganda, 1999. – P. 125.
 651. Механохимические реакции твердых органических соединений / А. В. Душкин, Е. В. Наговицына, В. В. Болдырев, А. Г. Друганов // Механохимический синтез : докл. всесоюз. науч.-техн. конф. (Владивосток, 1990). – С. 162–165.
 652. Dushkin, A. V. To the possibility of solid state Mechanochemical low molecular organic synthesis / A. V. Dushkin, V. V. Boldyrev, A. G. Druganov // Proceedings of the 1st International Conference on Mechanochemistry (Kosice-Slovakia, March 23–26, 1993). – Kosice, 1993. – С. 27.
 653. Арсеньев, П. А. Исследование особенностей твердофазного синтеза гидроксоапатита // Журн. неорганической химии. – 1992. – Т. 37, вып. 12. – С. 264–265.
 654. Чайкина, М. В. Механохимический синтез сложных соединений в многокомпонентных системах // Механохимия и механическая активация : докл. междунар. науч. семинара (Санкт-Петербург, 1995). – СПб., 1995. – С. 12.
 655. Chaikina, M. V. Peculiarities of chemical reaction in multicomponent systems under Mechanochemical synthesis of phosphates and apatites // INCOME-2 : 2nd International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Activation (Novosibirsk, 12–16 Aug., 1997). – Novosibirsk, 1997. – P. 159.
 656. Милько, С. Б. Получение препарата для купирования абстинентного синдрома / С. Б. Милько, Е. В. Капустина, А. Е. Капустин // Материалы комплекса научных мероприятий стран СНГ. Механохимические процессы (Одесса, 1997). – Одесса : НПО «Вотум». – 1997. – Ч. 3. – С. 48.
 657. Влияние измельчения сульфамонетоксина на его физико-химические характеристики и химиотерапевтическую эффективность / А. В. Савицкая, Е. И. Хантимер, Л. Г. Артемова, М. Л. Езерский // Фармация. – 1990. – Т. 39, № 5. – С. 26–30.
 658. Бабакина, С. Г. Повышение биодоступности труднорастворимых лекарственных средств на примере гризеофульвина. I. Порошкообразные смеси гризеофульвина с полимерами / С. Г. Бабакина, Г. П. Гайдукова, А. Е. Гуляев // Химико-фармацевт. журн. – 1991. – Т. 25, № 4. – С. 62–65.
 659. Халиков, С. С. Модификация свойств алапинина и дезоксипеганина путем их механообработки / С. С. Халиков, Х. Н. Арипов // Химия природ. соединений. – 1995. – Вып. 2. – С. 272–276.
 660. Чижиков, Д. В. Влияние механической активации на активность протеаз / Д. В. Чижиков, В. А. Балабудкин // Механохимия и механическая активация :

- докл. междунар. науч. семинара (Санкт-Петербург, 1995). – СПб., 1995. – С. 33–37.
661. Орел, В. Е. Механохимия иммунологических реакций / В. Е. Орел, С. В. Алексеев, Ю. А. Гриневич // Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 254.
 662. Орел, В. Е. Внутривенная полихимиотерапия с использованием механохимически модифицированного доксорубина / В. Е. Орел, В. А. Кикот, В. В. Приймак // Экспериментальная онкология. – 1998. – Т. 20, вып. 2. – С. 147–150.
 663. Влияние механохимической активации на физико-химические свойства антрациклинового противоопухолевого антибиотика доксорубина (антибластин) / В. Е. Орел, М. Ж. Данко, Н. Н. Дзятковская, А. Г. Репецкая // Вибротехнология-98 : сб. науч. тр. – Одесса : НПО «Вотум». – 1998. – Вып. 8, ч. 2. – С. 15–18.
 664. Гидротермальные реакции при механическом воздействии / В. В. Болдырев, А. Х. Хабибуллин, Н. В. Косова, Е. Г. Аввакумов // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, вып. 11. – С. 1350–1353.
 665. Особенности физико-механической активации органических веществ / В. И. Горобец, О. К. Елисеева, Л. В. Кислая, А. Н. Чашин // Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 190.
 666. Мариниченко, В. А. Использование дезинтеграторов в производстве спирта // X юбилейный всесоюзный симпозиум по механоэmissions и механохимии твердых тел (Москва, 1986) : тез. докл. – М., 1986. – С. 183–184.
 667. Мариниченко, В. А. Использование дезинтеграторной технологии в производстве спирта // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VI всесоюз. семинара (Таллинн, 5–7 сент. 1989 г.). – Киев, 1991. – С. 80–81.
 668. Устинников, Б. А. Эффективность применения УДА-технологии для измельчения при подготовке сырья к осахариванию в спиртовом производстве // УДА-технология : тез. докл. III семинара (Тамбов, 4–6 сент. 1984 г.). – Тамбов, 1984. – С. 111–113.
 669. Устинников, Б. А. Перспективы использования дезинтеграторов на стадии подготовки зерна к осахариванию при производстве спирта из крахмалистого сырья // УДА-технология: тез. докл. II семинара (Таллинн, 6–8 сент. 1983 г.). – Таллинн, 1983. – С. 105–109.
 670. Поляков, В. А. Технология комплексной переработки зернового сырья на спирт и концентрированные кормовые продукты / В. А. Поляков, В. П. Леденев // Научно-практическая конференция «Современные ресурс- и энергосберегающие технологии в спиртовой и ликеро-водочной промышленности» (Казань, 2000) : тез. докл. – Казань, 2000. – С. 13.
 671. Технология низкотемпературного разваривания крахмалистого сырья в производстве спирта / В. А. Сотников, А. Д. Федоров, П. И. Дьяконский, Р. Р. Шайхутдинов // Там же. – С. 14–15.
 672. Кириллов, П. К. Технология подготовки крахмалистого сырья к развариванию / П. К. Кириллов, П. А. Петрушенков // Там же. – С. 21–22.
 673. Кохановская, Т. Н. Эффективное использование сырья для производства этанола / Т. Н. Кохановская, В. Н. Бакалова, В. И. Колупаева // Там же. – С. 24–25.
 674. Яровенко, В. А. Сокращение потерь крахмала при производстве спирта за счет вибротурбулизации солодового молока / В. А. Яровенко, О. В. Пьянкова, Н. М. Стригун // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1988. – № 4. – С. 28–32.

675. Ляшенко, Е. С. Получение пивных заторов из сверхтонких помолов зернопродуктов / Е. С. Ляшенко, А. Е. Мелентьев // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 78.
676. Кислая, Л. В. Новые технологии и экологические аспекты использования высокодисперсных систем в пищевой промышленности/ Л. В. Кислая, Т. Е. Мудрак, Г. А. Симахина // Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 358–366.
677. Яцына, А. Н. Использование дезинтеграторной технологии в виноделии // УДА-технология : тез. докл. III семинара (Тамбов, 4–6 сент. 1984 г.). – Тамбов, 1984. – С. 100–104.
678. Магомедов, З. Б. Влияние механоимпульсной технологии на качественный, количественный состав ароматобразующих веществ столовых вин // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 82–86.
679. Яцына, А. Н. Перспективы дезинтеграторной технологии использования утилизации гущевых осадков в виноделии // УДА-технология : тез. докл. III семинара (Тамбов, 4–6 сент. 1984 г.). – Тамбов, 1984. – С. 104–105.
680. Яцына, А. Н. Осветление виноградного сока методом механоимпульсного флотирования взвесей // X юбилейный всесоюзный симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел (Москва, 1986) : тез. докл. – М., 1986. – С. 201.
681. Яцына, А. Н. Осветление виноградного суслу // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VI всесоюз. семинара (Таллинн, 5–7 сент. 1989 г.). – Таллинн, 1989. – С. 125–126.
682. Тоатер, Т. Э. Использование дезинтеграторной технологии в производстве безалкогольных напитков с плодовой мякотью // Там же. – С. 124–125.
683. Талвари, А. А. О перспективе применения дезинтеграторной технологии в производстве пюреобразных плодовоовощных продуктов // Там же. – С. 127–128.
684. Тоатер, Т. Э. Получение высокодисперсных паст и концентратов из ядра цитрусовых плодов // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 87.
685. Коновалов, А. И. Интенсификация процесса спиртовой и водно-спиртовой экстракции клюквы и рябины в роторно-пульсационном аппарате нового типа / А. И. Коновалов, В. Ф. Миронов, Н. Н. Симонова // Научно-практическая конференция «Современные ресурсо- и энергосберегающие технологии в спиртовой и ликеро-водочной промышленности» (Казань, 2000) : тез. докл. – Казань, 2000. – С. 53–54.
686. Способ получения белкового продукта из сои : пат. 2081618 Рос. Федерация : МПК⁶ А 23 L 1/20 / Бибков Т. М., Попова И. М., Богомолов А. А. – № 95118421/1 ; заявл. 04.11.95 ; опубл. 20.06.97.
687. Бондарь, С. Н. Экстрагирование свекловичного пектина / С. Н. Бондарь, В. Н. Голубев // Пищевая промышленность. Техника и технология. – 1992. – № 12. – С. 18–19.
688. Способ получения пектина : пат. 2066326 Рос. Федерация : МПК⁶ С 08 В 37/06 / Кудимов Ю. Н., Ващенко Т. Н., Казуб В. Т. [и др.]. – № 5018699/04 ; заявл. 23.07.91 ; опубл. 10.09.96.

689. Крысюк, Б. Е. Механическая активация кислого гидролиза / Б. Е. Крысюк, В. В. Черемисин // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1992. – Т. 34, № 11. – С. 93–98.
690. Логвин, В. М. Измельчение и механоактивация известняка для использования в качестве адсорбента при очистке сока в свеклосахарном производстве // Дезинтеграторная технология: тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 78–80.
691. Рева, Л. П. Механохимия природных минералов с целью их использования в свеклосахарном производстве / Л. П. Рева, Г. О. Симахина // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1990. – № 4. – С. 48–49.
692. Симахина, Г. А. Активирование и применение известняка в сахарном производстве / Г. А. Симахина, Л. П. Рева // Сахар. свекла. – 1990. – № 3. – С. 17–21.
693. Симахина, Г. А. Спектроскопическое исследование изменений структуры известняка при измельчении // Вибротехнология-98 : сб. науч. тр. – Одесса : НПО «Вотум», 1998. – Вып. 8, ч. 1. – С. 93–96.
694. Симахина, Г. А. Адсорбционно-структурные характеристики механоактивированного известняка // Там же. – С. 97–100.
695. Яцына, А. Н. Получение методом механосинтеза сорбентов для осветления плодово-ягодных соков // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VI всесоюз. семинара (Таллинн, 5–7 сент. 1989 г.). – Таллинн, 1989. – С. 73–74.
696. Манк, В. В. Природные дисперсные материалы в процессах очистки нефти и пищевых продуктов / В. В. Манк, И. И. Мерцин // Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 13.
697. Манк, В. В. Дисперсные минералы в технологиях умягчения продуктов сахарного производства / В. В. Манк, Е. П. Лукияник, М. П. Купчик // Комплекс научных мероприятий стран СНГ. – Одесса : НПО «Вотум», 1997. – Ч. 1. – С. 28–29.
698. Кипнис, А. П. Определение оптимальных режимов дезинтегрирования сахара // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 79–80.
699. Кислая, Л. В. Новые технологии и экологические аспекты использования высокодисперсных систем в пищевой промышленности / Л. В. Кислая, Г. А. Симахина, Т. Е. Мудрак // Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ. – Одесса : НПО «Вотум», 1993. – С. 8.
700. Кислая, Л. В. Теория процессов измельчения сочного растительного сырья для производства продуктов детского питания / Л. В. Кислая, И. С. Гулий, Г. А. Симахина // Теория и практика процессов измельчения и разделения : материалы конф. (Одесса, 4–6 сент. 1994 г.). – Одесса, 1994. – Ч. 1. – С. 17–24.
701. Влияние механической активации на электролитические свойства пектина / С. С. Халиков, Т. Ю. Поминова, Е. И. Переверзева [и др.] // Химия природ. соединений. – 1995. – Спец. вып. – С. 896–902.
702. Иванова, Т. С. Механическая активация целлюлозосодержащего субстрата как фактор интенсификации ферментативного гидролиза // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 88.
703. Бандуренко, Г. М. Создание прогрессивных технологий на основе механохимии и механодеструкции плодовоовощного сырья / Г. М. Бандуренко, Л. В. Кис-

- лая // Теория и практика процессов измельчения и разделения : материалы конф. (Одесса, 4–6 сент. 1994 г.). – Одесса, 1994. – Ч. 1. – С. 32–38.
704. Ломовский, О. И. Механохимические методы в переработке растительного сырья / О. И. Ломовский, Н. А. Панкрушина, В. А. Солошенко // Материалы международной конференции «Александр Гумбольдт и российская география» (Барнаул, 23–25 мая 1999 г.). – Барнаул : Изд-во Алт. госуниверситета, 1999. – С. 154–159.
 705. Кислая, Л. В. Механоактивирование ферментосодержащих питательных сред / Л. В. Кислая, В. Н. Исаенко, Т. Е. Мудрак // Технологические проблемы измельчения и активации : материалы науч.-техн. семинара стран содружества (Могилев, 1993 г.). – Могилев, 1993. – С. 63–70.
 706. Бандуренко, Г. М. Перспективы использования процессов механоактивирования дикорастущих видов растений для расширения ассортимента безалкогольных напитков профилактического направления / Г. М. Бандуренко, Г. А. Симахина, Л. В. Кислая // Вибротехнология-98 : сб. науч. тр. – Одесса : НПО «Вотум», 1998. – Вып. 8, ч. 1. – С. 89–92.
 707. Новая технология получения высокодисперсных криопорошков из растительного сырья / Л. В. Кислая, Г. А. Симахина, В. П. Андрущенко, Г. М. Бандуренко // Теория и практика процессов измельчения и разделения : материалы конф. (Одесса, 4–6 сент. 1994 г.). – Одесса, 1994. – Ч. 1. – С. 70–74.
 708. Гальченко, Ю. Л. Криомеханическое измельчение биологического сырья и пищевых продуктов лечебного и профилактического свойства // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 77.
 709. Веркин, Б. И. Криогенное измельчение фармацевтических и пищевых продуктов : препр. / АН УССР, ФТИНТ N 1. – Харьков, 1985. – 40 с.
 710. Терликовская, Т. С. Виброхимическая активация Na-КМЦ для пищевой промышленности / Т. С. Терликовская, Л. В. Кислая // Комплекс научных мероприятий стран СНГ. – Одесса : НПО «Вотум», 1997. – Ч. 1. – С. 102.
 711. Сокк, О. Р. Дезинтеграторная костная паста / О. Р. Сокк, В. В. Лоопре // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VI всесоюз. семинара (Таллинн, 5–7 сент. 1989 г.). – Таллинн, 1989. – С. 126.
 712. Рогов, С. И. Интенсификация процесса гидролиза растительного сырья методами дезинтеграции // Там же. – С. 121–122.
 713. Сеницын, А. П. Сравнительное изучение влияния различных видов предобработки на скорость ферментативного гидролиза природных целлюлозосодержащих материалов / А. П. Сеницын, Г. В. Ковалев, С. Р. Меса-Манреса // Химия древесины. – 1984. – № 5. – С. 60–71.
 714. Ломовский, О. И. Получение кормовых карбамидных добавок с пониженной скоростью растворения механохимическим путем / О. И. Ломовский, С. Г. Мамылов, В. А. Солошенко // Вибротехнология-98 : сб. науч. тр. – Одесса : НПО «Вотум», 1998. – Вып. 8, ч. 2. – С. 6–8.
 715. Новый метод обработки кормовых добавок, содержащих мочевины / В. А. Солошенко, С. Г. Мамылов, О. И. Ломовский [и др.] // Докл. РАСХН. – 2004. – № 5. – С. 36–39.
 716. Получение кормовых карбамидных добавок механохимическим способом в условиях сдвигового воздействия / Т. Ю. Кальченко, В. А. Солошенко, С. Г. Мамылов, О. И. Ломовский // Обработка дисперсных материалов и сред : сб. науч. тр. – Одесса : НПО «Вотум», 1999. – Вып. 9. – С. 130–135.

717. Мамылов, С. Г. Механохимическое получение кормовых карбамидных добавок с регулируемой скоростью растворения / С. Г. Мамылов, О. И. Ломовский, В. А. Солошенко // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2004. – Т. 12, № 3. – С. 363–369.
718. Ломовский, О. И. Применение гуматов и их получение из бурого угля механохимическим методом // *Обработка дисперсных материалов и сред* : сб. науч. тр. – Одесса: НПО «Вотум», 1999. – Вып. 9. – С. 116–129.
719. Солошенко, В. А. Эффективность использования гуматных препаратов, выделенных из бурого угля механохимическим методом, в животноводстве / В. А. Солошенко, В. Т. Калужнов, О. И. Ломовский // Региональная научно-практическая конференция «Химическая и химико-фармацевтическая промышленность на современном этапе» (Новосибирск, 1999) : тез. докл. – Новосибирск, 1999. – С. 57–58.
720. Lomovsky, O. I. Low alkaline humate preparation: mechanochemical production, solubility and biological activity / O. I. Lomovsky, V. I. Soloshenko, V. V. Rubina // *International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies»* (Novosibirsk, August 16–18, 2001) : book of abstracts. – Novosibirsk, 2001. – P. 98.
721. Ломовская, Т. Ф. Механохимическая технология приготовления питательных сред для культивирования микроорганизмов / Т. Ф. Ломовская, О. И. Ломовский // *Комплекс научных мероприятий стран СНГ*. – Одесса : НПО «Вотум», 1997. – Ч. 3. – С. 25–27.
722. Синицын, А. П. Биоконверсия лигно-целлюлозных материалов / А. П. Синицын, А. В. Гусаков, В. М. Черноглазов. – М. : Изд-во МГУ, 1995. – С. 15–23.
723. Синицын, А. П. Сравнительный анализ реакционной способности целлюлозосодержащего сырья по отношению к ферментативному гидролизу / А. П. Синицын, И. Л. Леонова, Б. Наджеми // *Прикладная биохимия и микробиология*. – 1986. – Т. 22, № 4. – С. 517–525.
724. Попова, В. А. Дезинтеграция – способ повышения кормовой ценности микробной биомассы // *Дезинтеграторная технология* : тез. докл. VI всесоюз. семинара (Таллинн, 5–7 сент. 1989 г.). – Таллинн, 1989. – С. 123–124.
725. Дезинтеграция микроорганизмов в вихревой мельнице / Н. С. Касаткина, Г. М. Левагина, А. В. Лебедев, М. Х. Правдина // *Обработка дисперсных материалов и сред* : сб. науч. тр. – Одесса : НПО «Вотум», 1999. – Вып. 9. – С. 66–68.
726. Королук, Т. А. Механическая активация в процессе выделения инвертазы из дрожжей / Т. А. Королук, В. А. Маринченко, О. В. Киселева // *Технологические проблемы измельчения и активации* : материалы науч.-техн. семинара стран содружества (Могилев, 1993). – Могилев, 1993. – С. 60–62.
727. Образование хитозана из хитина в условиях пластического течения / С. З. Роговина, Т. А. Акопова, Г. А. Вихорева [и др.] // *Высокомолекуляр. соединения*. Б. – 1991. – Т. 33, № 10. – С. 735–737.
728. Горбачева, И. Н. Модификация хитина в твердой фазе в условиях пластического течения / И. Н. Горбачева, Т. А. Акопова, Г. А. Вихорева // *Материалы 3-й научно-технической конференции «Совершенствование производства хитина и хитозана из панцирьсодержащих отходов крыля и других ракообразных и пути их использования»* (Москва, 1991). – М., 1991. – С. 20–25.
729. Получение карбоксиметилловых эфиров хитина и хитозана в условиях пластического течения / Т. А. Акопова, С. З. Роговина, Г. А. Вихорева, С. Н. Зеле-

- нецкий // Высокомолекуляр. соединения. Б. – 1995. – Т. 37, № 10. – С. 1797–1801.
730. Rogovina, S. Z. The production of chitin derivatives under conditions of shear deformation / S. Z. Rogovina, T. A. Akopova, S. N. Zelenetskii // Chitin and Chitozan. The Versatile Environmentally Friendly Modern Materials. – Malaysia : Penerbit University Kebengsaan, 1995. – P. 43–46.
 731. Исследование взаимодействия хитозана с твердыми неорганическими кислотами в условиях сдвиговых деформаций / С. З. Роговина, Г. А. Вихорева, Т. А. Аكوпова [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. А. – 1997. – Т. 39, № 6. – С. 941–946.
 732. Модификация хитозана ангидридами дикарбоновых кислот в условиях сдвиговых деформаций / С. З. Роговина, Г. А. Вихорева, Т. А. Аكوпова [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. Б. – 1998. – Т. 40, № 6. – С. 1–4.
 733. Получение целлюлозно-хитозановых смесей под действием сдвиговых деформаций в присутствии сшивающих агентов / С. З. Роговина, Г. А. Вихорева, Т. А. Аكوпова, И. Н. Горбачева // Высокомолекуляр. соединения. А. – 2000. – Т. 42, № 9. – С. 1489–1494.
 734. Полимерные композиции на основе хитина и его производных, полученных методом твердофазного модифицирования / С. З. Роговина, Г. А. Вихорева, И. Н. Горбачева, Т. А. Аكوпова // Хим. технология. – 2002. – № 12. – С. 15–20.
 735. Роговина, С. З. Твердофазная модификация хитина и хитозана в условиях механического воздействия // Хитин и хитозан: получение, свойства, применение. – М. : Наука, 2002. – С. 64–78.
 736. Роговина, С. З. Химическая модификация природных полисахаридов целлюлозы, хитина и хитозана в твердой фазе под действием сдвиговых деформаций : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – М. : ИСПМ РАН, 2003. – 32 с.
 737. Иващенко, Г. Л. Механическая активация как способ получения водорастворимых форм хитина и хитозана в твердой фазе / Г. Л. Иващенко, Т. П. Шахтштейндер, В. В. Болдырев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10, № 1–2. – С. 69–76.
 738. Манусов, Е. Б. Применение различных типов отечественного диспергирующего оборудования с мелющими телами // Лакокрасоч. материалы. – 1991. – № 6. – С. 37–39.
 739. Rajakoff, Sw. Mechanochemical synthesis of pigments // Österreich. Cem. Zeitschr. – 1985. – Bd 86. – S. 48–51.
 740. Штанов, Н. П. Механическая активация органических пигментов и их фазовые превращения при последующей обработке органическими растворителями // УДА-технология : тез. докл. III семинара (Тамбов, 4–6 сент. 1984 г.). – Тамбов, 1984. – С. 55.
 741. Шахкельдян, Б. Н. Экологические аспекты дезинтеграторной технологии изготовления полиграфических красок / Б. Н. Шахкельдян, М. А. Рыбальченко // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 175–177.
 742. Белазер, Э. К. Применение УДА-обработки в полиграфическом производстве // УДА-технология : тез. докл. II семинара (Таллин, 6–8 сент. 1983 г.). – Таллин, 1983. – С. 63–64.
 743. Полухина, Л. Н. Механохимический способ получения комплексов поливинилхлорида с бета-дикетонатами металлов // Совершенствование техники и технологии производств легкой промышленности. – М., 1990. – С. 60–63.

744. Полухина, Л. Н. Механическая активация процессов переработки полимеров кислотами Льюиса // X юбилейный всесоюзный симпозиум по механоэmissions и механохимии твердых тел (Москва, 1986) : тез. докл. – М., 1986. – С. 160.
745. Способ получения комплекса на основе резорцина или его алкилпроизводных и уротропина : а. с. 1167175 СССР : МКИ⁴ С 04 В 7/52 / Р. З. Ионас. – №4059059 ; заявл. 22.04.86 ; опубл. 30.07.88.
746. Ахметханов, Р. М. Вторичная переработка отходов поливинилхлорида с использованием метода упругодеформационного диспергирования / Р. М. Ахметханов, Р. Г. Кадыров, К. С. Минскер // Пластические массы. – 2002. – № 4. – С. 45–46.
747. Матусевич, Ю. И. Безотходная технология получения клеевых порошков из термопластов // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Минск, 1993. – Т. 3. – С. 293–294.
748. Исламов, Б. Х. Разработка безотходных технологий и использования отходов белковой природы // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Минск, 1993. – Т. 2. – С. 46–47.
749. Хинг, И. А. Основы производства силикальцита. – М. : Стройиздат, 1962. – 110 с.
750. Karimov, N. Production of cement clinker by mechanochemical method without thermal treatment // Proceedings 14th Conference Szilikat (Budapest, 1985). – Budapest, 1985. – Vol. 3. – P. 101–103.
751. Савинкина, М. А. Механическая активация силикатных вяжущих материалов / М. А. Савинкина, А. Т. Логвиненко // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1974. – Вып. 6, № 16. – С. 141–144.
752. Савинкина, М. А. Зола канско-ачинских бурых углей / М. А. Савинкина, А. Т. Логвиненко. – Новосибирск : Наука, 1979. – 179 с.
753. Овчаренко, Г. И. Зола углей КАТЭКа в строительных материалах. – Красноярск : Изд-во КГУ, 1991. – 214 с.
754. Павленко, С. И. Бесцементный мелкозернистый композиционный бетон из вторичных минеральных ресурсов / С. И. Павленко, В. И. Малышкин, Ю. И. Баженов. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2000. – 142 с.
755. Pavlenko, S. I. Technological complex for utilization of high-column ash and slag for Abakan thermal power plant / S. I. Pavlenko, A. P. Shishkanov, Yu. I. Bazhenov // Proceedings 6th CANMET/ACI International conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete (Bangkok, 1998). – Bangkok : ACI, 1998. – Vol. 1. – P. 79–90.
756. Аввакумов, Е. Г. Возможности механохимического синтеза в создании керамических материалов на основе промышленных отходов // Труды региональной конференции «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты» (Новокузнецк, 9–11 окт. 2003). – Новокузнецк, 2003. – С. 149.
757. Аксенов, А. В. Механохимический синтез нового композиционного вяжущего из вторичных минеральных ресурсов / А. В. Аксенов, С. И. Павленко, Е. Г. Аввакумов // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Материалы и нанотехнологии (Казань, 21–26 сент. 2003 г.) : тез. докл. – Т. 3. – Казань, 2003. – С. 32.
758. Концепция создания новых композиционных огнестойких бетонов и масс из вторичных минеральных ресурсов с использованием механохимии / М. В. Лушанин, С. И. Павленко, Е. Г. Аввакумов, Л. П. Мышляев. – М. : Изд-во Ассоциации строит. вузов, 2004. – 192 с.

759. Луханин, М. В. Механохимический синтез муллита из вторичных минеральных ресурсов / М. В. Луханин, С. И. Павленко, Е. Г. Аввакумов // Огнеупоры и техн. керамика. – 2003. – № 6. – С. 39–42.
760. Луханин, М. В. Огнеупорный материал из вторичных минеральных ресурсов / М. В. Луханин, С. И. Павленко, Е. Г. Аввакумов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2004. – № 2. – С. 71–73.
761. Аввакумов, Е. Г. Разработка концепции создания композиционных огнеупорных бетонных масс без канцерогенных составляющих из вторичных минеральных ресурсов / Е. Г. Аввакумов, М. В. Луханин, С. И. Павленко // Труды региональной конференции «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты» (Новокузнецк, 9–11 окт. 2003 г.). – 2003. – С. 31.
762. Роль механической активации в получении огнеупорной керамики на основе муллита и карбида кремния из отходов материалов / М. В. Луханин, Е. Г. Аввакумов, С. И. Павленко, О. Б. Винокурова // Труды региональной конференции «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты» (Новокузнецк, 9–11 окт. 2003 г.). – 2003. – С. 46.
763. Сулименко, Л. М. Влияние мехактивирования портландцементных сырьевых смесей на процесс клинкерообразования / Л. М. Сулименко, Н. Г. Майскер // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т. 58, № 2. – С. 300–306.
764. Метод активирования цемента : а. с. 1413074 СССР : МКИ⁴ С 04 В 7/52 / Л. И. Гуцина. – № 4059059 ; заявл. 22.04.86 ; опубл. 30.07.88.
765. Сычев, М. М. Проблемные вопросы активации шлакопортландцемента / М. М. Сычев, Е. Н. Казанская // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 4. – С. 812–823.
766. Моцаренко, Г. П. Перспективы применения вибротехнологии и механоактивации в строительстве // Обработка дисперсных материалов и сред : сб. науч. тр. – Одесса : НПО «Вотум», 1999. – Вып. 9. – С. 140–142.
767. Зырянов, В. В. Решение глобальных экологических проблем на основе локальных технологий производства композиционных строительных материалов для экологического домостроения // Химия в интересах устойчивого развития. – 1995. – Т. 3, № 3. – С. 215–230.
768. Аврорин, А. В. Экологическое домостроение. Строительные материалы : анализ. обзор. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 1999. – 71 с.
769. Костин, В. В. Термодинамическое обоснование реакций синтеза вяжущих материалов из отходов продуктов / В. В. Костин, Е. Г. Аввакумов // Изв. вузов. Стр-во и архитектура. – 2003. – № 10. – С. 29–33.
770. Брянцева, Н. Ф. Влияние дезинтеграторной активации на свойства мелкозернистого бетона // УДА-технология : тез. докл. семинара (Таллин, 8–10 сент. 1982 г.). – Таллин, 1982. – С. 74.
771. Безруких, И. В. Применение механоактивированных отходов для твердеющей закладки // Комплес. использование минерал. сырья. – 1989. – № 6. – С. 74–76.
772. Брянцева, Н. Ф. Силикатный кирпич из отходов горнорудных предприятий на вяжущем, обработанном в УДА // X юбилейный всесоюзный симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел (Москва, 1986) : тез. докл. – М., 1986. – С. 194.
773. Прокопец, В. С. Влияние механической активации золокерамического компонента на механические свойства глиняного кирпича / В. С. Прокопец, Ф. П. Ту-

- ренко // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 2. – С. 150–151.
774. Безбородо, В. А. Сухие смеси в современном строительстве / В. А. Безбородо, В. И. Белан, П. И. Мешков – Новосибирск : НГАСУ, 1998. – 94 с.
 775. Способ получения дисперсных порошков полимеров : пат. 2132276 Рос. Федерация : МПК⁶ В 29 В 13/10, В 01 F 3/18 / Ломовский О. И., Фадеев Е. И. – № 98102533/25 ; заявл. 16.02.98 ; опубл. 27.06.99.
 776. Илясова, И. А. Цветные активированные цементы для внутренней и наружной отделки зданий / И. А. Илясова, Т. В. Аникина // Строит. материалы. – 1997. – № 2. – С. 19–20.
 777. Особенности применения оболочковых пигментов в лакокрасочных материалах / М. Я. Бикбау, В. П. Ефимова, М. И. Силинг, П. М. Коган // Строит. материалы. – 1997. – № 2. – С. 16–18.
 778. Применение механохимической активации в процессах твердофазного синтеза тонкодисперсных порошкообразных материалов / С. В. Дугуев, В. Б. Иванова, М. Г. Денисов, В. И. Мельников // Строит. материалы. – 2003. – № 11 (2). – С. 14–18.
 779. Полубояров, В. А. Утилизация кремнеземных отходов производства ферросилиция / В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, Н. З. Ляхов // Труды региональной конференции «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты» (Новокузнецк, 9–11 окт. 2003). – Новокузнецк, 2003. – С. 25.
 780. Силикаты натрия для создания керамических, теплоизоляционных, отделочных и других водостойких строительных материалов при низких температурах / В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, Н. З. Ляхов [и др.] // Доклады II Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (Бийск, 2002). – Бийск : ЦЭИ «Химмаш», 2002. – С. 51.
 781. Сулименко, Л. М. Механоактивация вяжущих композиций на основе техногенных продуктов / Л. М. Сулименко, Ю. Р. Кривобородов, В. В. Плотников // Изв. вузов. Стр.-во. – 1998. – № 10. – С. 51–56.
 782. Сулименко, Л. М. Механоактивация портландцементных сырьевых шихт // Цемент. – 1994. – № 2. – С. 38–40.
 783. Величковский, В. О. Влияние механохимических процессов на структурообразование асфальтобетона, приготовленного с применением резиновой крошки / В. О. Величковский, И. В. Королев // X юбилейный всесоюзный симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел (Москва, 1986) : тез. докл. – М., 1986. – С. 170.
 784. Бикбау, М. Я. Технология изделий из экологически чистых супернаполненных пластмасс на основе минеральных наполнителей и термопластов / М. Я. Бикбау, Г. В. Коташевская, О. А. Коршун // Строит. материалы. – 1997. – № 2. – С. 12–15.
 785. Экологически чистые древеснонаполненные пластмассы / О. А. Коршун, Н. М. Романов, И. Х. Наназовили, М. Я. Бикбау // Там же. – С. 8–11.
 786. Сулименко, Л. М. Механохимическая активация вспенивания теплоизоляционных масс / Л. М. Сулименко, С. В. Петров // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 2. – С. 158–159.

787. Массалимов, И. А. Получение и применение субмикронных частиц серы / И. А. Массалимов, Ю. П. Савинцев, Ф. Х. Уракаев // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем : материалы VI всерос. междунар. конф. (Москва, 19–23 авг. 2002 г.) – М. : МИФИ, 2002. – С. 109–113.
788. Массалимов, И. А. Процессы обработки материалов в дезинтеграторе и их использование для совершенствования химических технологий : автореф. дис. ... д-ра тех. наук. – Уфа : УГНУ, 2005. – 50 с.
789. Мусавиров, Р. С. Пропиточные гидрофобизирующие композиции на основе водорастворимой серы / Р. С. Мусавиров, И. А. Массалимов, В. В. Бабков // Строит. материалы. – 2003. – № 10. – С. 25–27.
790. Recovery of plastics from wastes containing plastics and metals : pat. 3805875 FRG : МПК⁴ C 08 J 11/0 / Voelker M. – № 3805875.8 ; заявл. 25.02.88 ; опубл. 07.09.89.
791. Аникина, Т. А. Переработка отходов стеклопластиков в УДА-установке и пути их использования // УДА-технология : тез. докл. семинара (Таллин, 8–10 сент. 1982 г.). – Таллин, 1982. – С. 28–39.
792. Рябовол, А. А. Технология и опытно-промышленная линия для измельчения отходов стеклопластиков // УДА-технология : тез. докл. III семинара (Тамбов, 4–6 сент. 1984 г.). – Тамбов, 1984. – С. 65–66.
793. Калиновская, Г. В. Организация регионального центра по переработке отходов стеклопластиков // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 160–161.
794. Применение дезинтеграторной технологии в нефтегазовой промышленности / Б. С. Измухамбетов, Н. Х. Каримов, Ф. А. Агзамов, М. Р. Мавлютов. – Самара, 1998. – 150 с.
795. Измухамбетов, Б. С. Технология получения и применения порошкообразных материалов из промышленных отходов для строительства скважин на казахстанской части Прикаспийской впадины : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Уфа : УГНТУ, 1998. – 37 с.
796. Энергосберегающая технология получения специальных цементах из промышленных отходов / Н. Х. Каримов, Ф. А. Агзамов, Б. С. Измухамбетов, З. М. Бадреев // Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы материаловедения» (Казань, 1996) : тез. докл. – Казань, 1996. – С. 28.
797. Технология использования многотоннажных промышленных отходов Казахстана / Б. С. Измухамбетов, Н. Х. Каримов, Б. Н. Москаленко, Ф. А. Агзамов // 1-й международный конгресс «Экологическая методология возрождения человека и планеты Земля» (Москва, 1997) : тез. докл. – М., 1997. – С. 86.
798. Каримов, Н. Х. Использование эффектов УДА-технологии для создания специальных тампонажных цементах // УДА-технология : тез. докл. II семинара (Таллин, 6–8 сент. 1983 г.). – Таллин, 1983. – С. 76–78.
799. Каримов, Н. Х. О влиянии механической активации тампонажного цемента из строительных отходов на его технологические свойства // X юбилейный всесоюзный симпозиум по механоэmissions и механохимии твердых тел (Москва, 1986) : тез. докл. – М., 1986. – С. 192.
800. Бакшутлов, В. С. Дезинтеграторная технология получения дисперсно-армированных тампонажных композиций // УДА-технология : тез. докл. семинара (Таллин, 8–10 сент. 1982 г.). – Таллин, 1982. – С. 33–34.

801. Турумтаев, Р. И. Результаты дезинтеграторной обработки композиций на основе шлам-лигнина // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). – Киев, 1991. – С. 133.
802. Свойства и применение высокопроницающих цементных тампонажных растворов / А. В. Абакумов, М. Я. Бикбау, А. П. Бернштейн, А. О. Лебедев // Строит. материалы. – 1997. – № 2. – С. 21–23.
803. Данюшевский, В. С. Механохимическая активация буровых растворов в схеме безотходной технологии промывки нефтяных и газовых скважин // X юбилейный всесоюзный симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел (Москва, 1986) : тез. докл. – М., 1986. – С. 191–192.
804. Орфанова, М. Н. Применение метода механической активации для разработки технологии утилизации сточных водонефтяных эмульсий // 7-й нефтехимический симпозиум СССР (Киев, 15–20 окт. 1990) : тез. докл. – Киев, 1990. – С. 278.
805. Горшков, В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – М. : Высш. шк., 1988. – 400 с.
806. Мамылов, С. Г. Растворение механически активированного кварцевого песка / С. Г. Мамылов, О. И. Ломовский, А. Г. Телин // Обработка дисперсных материалов и сред. – Одесса : НПО «Вотум», 2001. – Вып. 11. – С. 105–107.
807. Политов, А. А. О влиянии механической активации на растворение некоторых видов силикатов в разбавленных щелочных растворах / А. А. Политов, Г. В. Голубкова, И. В. Таранова // Башкир. хим. журн. – 2001. – Т. 8, № 3. – С. 58–62.
808. Политов, А. А. Новый подход к производству силикатных тампонирующих материалов в промышленных условиях / А. А. Политов, О. И. Ломовский, А. Г. Телин // Вестник Инжинирингового центра ЮКОС. – 2002. – № 4. – С. 46–48.
809. Получение органо-неорганических полимеров из растительного сырья / А. А. Политов, О. И. Ломовский, А. Г. Телин, М. Э. Хлебникова // Семинар «Химические аспекты нефтедобычи» (Новосибирск, 6–7 дек. 2004 г.) : тез. докл. – Новосибирск : Компания Шлюмберже – ЦТТ СО РАН, 2004. – С. 15.
810. Механохимические технологии получения гелей из кремнеземсодержащего сырья / О. И. Ломовский, А. А. Политов, А. Г. Телин, М. Э. Хлебникова // III всероссийская научно-практическая конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 20–24 сент., 2004). – Томск, 2004. – С. 35–37.
811. Разработка нефтяных месторождений. Т. I. Разработка нефтяных месторождений на поздней стадии / Н. И. Хисамутдинов, М. М. Хасанов, А. Г. Телин [и др.]. – М. : ВНИИОЭНГ, 1994. – 240 с.
812. Rahman, I. A. Effect of nitric acid digestion on organic materials and silica in rice husk / I. A. Rahman, J. Ismail, H. Osman // J. Materials Chem. – 1997. – Vol. 7, N 8. – P. 1505–1509.
813. Разработка механохимической технологии получения неорганических гелеобразующих композиций / А. А. Политов, О. И. Ломовский, А. Г. Телин, М. Э. Хлебникова // Семинар «Химические аспекты нефтедобычи» (Новосибирск, 6–7 дек. 2004 г.) : тез. докл. – Новосибирск : Компания Шлюмберже – ЦТТ СО РАН, 2004. – С. 16.
814. Исследование возможности применения растительного сырья в композициях для увеличения нефтеотдачи / Л. К. Алтунина, О. И. Ломовский, Е. Г. Ярмухаметова, Л. Д. Тихонова // Химия нефти и газа : материалы IV междунар. конф. (Томск, 22–26 сент., 2003) – Томск, 2003. – Т. 1. – С. 552–555.

815. Изучение механообработанных продуктов на основе отходов растительного сырья / Л. К. Алтунина, Л. Д. Тихонова, Е. Г. Ярмухаметова, О. И. Ломовский // Обработка дисперсных материалов и сред. – Одесса : НПО «Вотум», 2000. – Вып. 10. – С. 112–115.
816. Способ получения карбоксиметилцеллюлозы : пат. 2155191 Рос. Федерация : МКИ⁷ С 08 В 11/12, С 08 В 15/04 / Ломовский О. И., Фадеев Е. И. – № 99115200/04 ; заявл. 14.07.99 ; опубл. 27.08.00.
817. Способ получения натрий-карбоксиметилцеллюлозного продукта из растительного сырья : пат. 2256667 Рос. Федерация : МКИ⁷ С 08 В 11/12 / Ломовский О. И., Фадеев Е. И. – № 2004114692/04 ; заявл. 14.05.04 ; опубл. 20.07.05.
818. Дисперсный гелеобразующий состав для разработки нефтяных месторождений заводнением : пат. 2211316 Рос. Федерация : МКИ⁷ Е 21 В 43/22 / Ломовский О. И., Фадеев Е. И. – № 2002110797/03 ; заявл. 22.04.02 ; опубл. 27.08.03.
819. Физико-химические основы классификации средств для ликвидации последствий разлива нефти по водной поверхности / В. М. Бембель, Г. А. Сафонов, В. В. Леоненко, Е. О. Коваль // Теоретические и практические основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем. – Томск : ИХН СО РАН, 1997. – С. 71–82.
820. Гарейшина, А. З. Комплексная микробиологическая технология с применением целлюлозосодержащих материалов для повышения нефтеотдачи пластов / А. З. Гарейшина, С. М. Ахметшина, Т. А. Кузнецова // III всероссийская научно-практическая конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 20–24 сент., 2004). – Томск, 2004. – С. 31–34.
821. Ломовский, О. И. Механохимические методы переработки биовозобновляемого сырья в продукты для нефтедобычи и повышения нефтеотдачи // Семинар «Химические аспекты нефтедобычи» (Новосибирск, 6–7 дек. 2004 г.) : тез. докл. – Новосибирск : Компания Шлюмберже – ЦТТ СО РАН, 2004. – С. 19–20.
822. Получение тонкодисперсных неорганических сорбентов с помощью дезинтеграторной технологии / А. А. Талвари, И. Р. Эйнборн, В. Я. Отт [и др.] // Дезинтеграторная технология : тез. докл. V всесоюз. семинара (Таллин, 8–10 сент. 1987 г.). – Таллин, 1987. – С. 120–121.
823. Механохимические методы приготовления твердофазных комбинированных пенных систем для промывки скважин в условиях проявления сероводорода / К. Г. Королев, О. И. Ломовский, В. Н. Гусаков, А. Г. Телин // Семинар «Химические аспекты нефтедобычи» (Новосибирск, 6–7 дек. 2004 г.) : тез. докл. – Новосибирск : Компания Шлюмберже – ЦТТ СО РАН, 2004. – С. 22–23.
824. Русьянова, Н. Д. Химия угля. – М. : Химия, 2003. – 200 с.
825. Петрова, Г. И. Электрохимическая переработка бурых углей / Г. И. Петрова, М. И. Бычев. – Якутск : ЯФ изд-ва СО РАН, 2001. – 163 с.
826. Хренкова, Т. М. Механохимическая активация углей. – М. : Недра, 1993. – 176 с.
827. Сороко, Т. И. Низкотемпературная генерация углеводородных газов сапропелевым углем под воздействием упругих деформаций / Т. И. Сороко, С. В. Николаев // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 1. – С. 101–103.
828. Кирда, В. С. Физико-химические превращения при механическом воздействии на остаточный уголь / В. С. Кирда, Т. М. Хренкова // Там же. – С. 106.

829. Состав и строение битумов из бурых углей, подвергнутых механохимической обработке / В. Б. Рубинчик, В. В. Пушканов, А. А. Чижевский [и др.] // XI все-союзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 1. – С. 108–109.
830. Бутюгин, А. В. Изучение влияния механохимической активации на процесс извлечения гуминовых веществ из землистых бурых углей / А. В. Бутюгин, А. С. Иванов // Материалы научно-технического семинара стран содружества (Могилев, 1992). – Могилев, 1992. – С. 26–28.
831. Кричко, А. А. О применении УДА-технологии в процессе гидрогенизационной переработки угля / А. А. Кричко, Е. С. Зиминая, Т. М. Хренкова // УДА-технология : тез. докл. II семинара (Таллин, 6–8 сент. 1983 г.). – Таллин, 1983. – С. 92.
832. Патраков, Ю. Ф. О возможных путях комплексной переработки низкосортных углей и углеотходов Кузбасса / Ю. Ф. Патраков, Н. И. Федорова // Уголь. – 2000. – № 2. – С. 60–61.
833. Патраков, Ю. Ф. Неизотермическое растворение механоактивированных липтинитового и витринитового углей буроугольной стадии / Ю. Ф. Патраков, Н. И. Федорова, С. В. Денисов // Химия твердого топлива. – 2001. – № 2. – С. 56–61.
834. Федорова, Н. И. Влияние предварительной механоактивации и озонирования Барзасского сапромикситового угля на процесс его термического растворения : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Кемерово : ИУУ СО РАН, 2002. – 19 с.
835. Полубенцев, А. В. Влияние механохимической активации углей на степень конверсии ОМУ в процессе гидрогенизации / А. В. Полубенцев, А. Г. Пройдаков, Л. А. Кузнецова // Совещание по химии и технологии получения жидкого и газообразного топлива из угля, сланца и нефтяных остатков (Звенигород, 1985). – Звенигород, 1985. – С. 65–69.
836. Liquefaction of mechanically activated coal / A. V. Polubentsev, A. G. Proidakov, L. A. Kuznetsova, L. V. Kanitskaya // Siberian J. Chemistry. – 1991. – N 5. – P. 105–114.
837. Чижевский, А. А. Состав и строение продуктов, полученных при двухступенчатой экстракции шлама гидрогенизации угля / А. А. Чижевский, О. В. Зотова, Т. М. Хренкова // Химия твердого топлива. – 1987. – № 6. – С. 72–78.
838. Способ получения гуминовых препаратов : пат. 2130004 Рос. Федерация : МПК⁶ C 05 F 11/02 / В. А. Игошин, А. В. Виноградов, Б. М. Кершенгольц, В. А. Игошина. – № 96122208/13 ; заявл. 20.11.96 ; опубл. 10.05.99.
839. Полубенцев, А. В. Получение котельного топлива с помощью дезинтеграторной техники / А. В. Полубенцев, В. В. Выхованец, Н. А. Белогорлова // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VI всесоюз. семинара (Таллинн, 5–7 сент. 1989 г.). – Таллинн, 1989. – С. 99–101.
840. Толасов, Ю. А. Особенности грансостава угля, измельченного в мельницах ударного действия / Ю. А. Толасов, Г. С. Ходаков, В. С. Золотухин // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VI всесоюз. семинара (Таллинн, 5–7 сент. 1989 г.). – Таллинн, 1989. – С. 101.
841. Влияние механической активации природного сланца на выход, состав и строение продуктов термокрекинга в системе сланец-гудрон / А. А. Чижевский, М. Б. Шпильберг, Е. Г. Горлов, Н. В. Белявцева // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 1. – С. 106–107.

842. Игошин, В. А. Технологические основы комплексной переработки углей и нефтяных остатков // *Обработка дисперсных материалов и сред* : сб. науч. тр. – Одесса : НПО «Вотум», 1999. – Вып. 9. – С. 192–194.
843. Игошин, В. А. Вопросы совместной переработки угля и нефти // *Обработка дисперсных материалов и сред* : сб. науч. тр. – Одесса, 2000. – Вып. 10. – С. 77–79.
844. Игошин, В. А. Механокрекинг углеводородов в технологических процессах // *Вибротехнология-98* : сб. науч. тр. – Одесса : НПО «Вотум», 1998. – Вып. 8, ч. 2. – С. 28–31.
845. Энергетическая активация нефтяных остатков в дезинтеграторе / Н. Г. Евдокимова, А. А. Гуреев, С. В. Косяк, В. С. Данюшевский // *Химия и технология топлив и масел*. – 1992. – № 1. – С. 26–28.
846. Способ переработки тяжелых нефтяных остатков : а. с. 958471 СССР : МКИ⁵ C 10 G 15/00 / Л. А. Кузнецова, Н. В. Родионов, А. В. Полубенцев. – № 2981268 ; заявл. 09.09.80 ; опубл. 15.09.82.
847. Механохимические превращения угольных асфальтенов / А. Г. Пройдаков, А. В. Полубенцев, Д. Е. Бачин, А. О. Синников // *Химия твердого топлива*. – 1994. – № 1. – С. 40–44.
848. Механодеструкция асфальтенов нефти месторождения Матанас (Народная Республика Куба) / В. В. Платонов, Х. К. Вальдес, О. А. Клявина [и др.] // *Химия твердого топлива*. – 1989. – № 4. – С. 102–108.
849. Лихтерова, Н. М. Нетрадиционные методы переработки тяжелого нефтяного сырья / Н. М. Лихтерова, В. В. Лунин // *Химия и технология топлив и масел*. – 1998. – № 6. – С. 3–5.
850. Механические и физико-химические методы регулирования свойств торфо-нефтяных композиционных материалов / А. А. Терентьев, Н. Н. Битюков, Э. М. Бабенко [и др.] // *Обработка дисперсных материалов и сред* : сб. науч. тр. – Одесса, 1999. – Вып. 9. – С. 174–179.
851. Днепровский, К. С. Механохимические превращения углеводородов нефти : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск : ИХН СО РАН, 2003. – 24 с.
852. The study of mechanochemical treatment effect on the composition of gasoline oil fraction / K. S. Dneprovsky, A. K. Golovko, O. I. Lomovsky, A. V. Vosmerikov // *Petroleum and Coal*. – 1999. – Vol. 41, N 3–4. – P. 166–168.
853. Изучение влияния механохимической активации на мазут и его смеси с углем / К. С. Днепровский, А. К. Головки, О. И. Ломовский, В. А. Игошин // *Нефтегазовые технологии*. – 2000. – № 6. – С. 22–24.
854. Совместная механохимическая переработка нефтяных остатков с углем / К. С. Днепровский, А. К. Головки, О. И. Ломовский [и др.] // *Материалы конференции «Малотоннажная переработка нефти и газа в Республике Саха (Якутия)» (Якутск, 26–27 июля 2001 г.)*. – Якутск, 2001. – С. 63–66.
855. Гамолин, О. Е. Механохимические превращения газообразных углеводородов : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск : ИХН СО РАН, 2005. – 22 с.
856. Головки, А. К. Механически активированные химические превращения пропан-бутановой смеси / А. К. Головки, О. И. Ломовский, О. Е. Гамолин // *Материалы V международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2003)*. – Томск, 2003. – С. 404–406.
857. Mechanically activated chemical conversion of gaseous hydrocarbons / O. E. Gamolin, A. K. Golovko, O. I. Lomovsky, V. F. Kamyanov // *Eurasian Chem. Tech. J.* – 2003. – № 5. – P. 131–139.

858. Химия органических соединений серы / ред. Л. И. Беленький. – М. : Химия, 1988. – 320 с.
859. Sepelak, V. Mechanically activated zinc ferrite – sorbent in high temperature coal gas desulphurization / V. Sepelak, K. Tkacova, U. Steinike // *Proceedings International Conference Environment and Mineral Processing (Ostrava, Czechoslovakia, 1994)*. – Ostrava, 1994. – Part 1. – P. 125.
860. Thermal relaxation of mechanically induced defects in ferrites / V. Sepelak, K. Tkacova, A. Buchal, V. Boldyrev // *Int. J. of Mechanochemistry and Mechanical Alloying*. – 1994. – Vol. 1 – P. 26–30.
861. Sepelak, V. Thermal stability and reactivity of mechanically activated zinc ferrite. Resume of PhD Thesis. – Kosice-Novosibirsk, 1995. – 30 p.
862. Sepelak, V. Mechanically disturbed structure of zinc ferrite and its influence on reactivity / V. Sepelak, U. Steinike, K. Tkacova // *Zeitschrift fur Kristallographie. Suppl.* – 1994. – Bd 8. – S. 673–676.
863. Методы обезвреживания хлорорганических соединений. – Новосибирск : Ин-т катализа им. Г. К. Борескова, 1996. – 60 с.
864. Юфит, С. С. Яды вокруг нас. Вызов человечеству. – М. : Классик Стиль, 2002. – 368 с.
865. Суйц, С. А. Применение дезинтеграторов в технологии переработки и утилизации токсичных отходов / С. А. Суйц, А. А. Кинк, Ю. К. Картау // *УДА-технология : тез. докл. III семинара (Тамбов, 4–6 сент. 1984 г.)*. – Тамбов, 1984. – С. 93.
866. Destruction of toxic materials / S. A. Rowlands, A. K. Hall, P. G. McCormick [et al.] // *Nature*. – 1994. – N 367. – P. 223–225.
867. Thermal and mechanochemical self-propagating degradation of chloro-organic compounds: The case of hexachlorobenzene over calcium hydride / G. Cao, S. Doppiu, M. Monagheddu [et al.] // *Industrial Engineering Chemistry Research*. – 1999. – Vol. 38. – P. 3218–3224.
868. Selective mechanochemical dechlorination of chlorobenzenes over calcium hydride / S. Loisel, M. Branca, G. Mulas, G. Cocco // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 31. – P. 261–266.
869. The mechanochemical self-propagating reaction between hexachlorobenzene and calcium hydride / G. Mulas, S. Loisel, L. Shiffini, G. Cocco // *J. Solid State Chem.* – 1997. – Vol. 129. – P. 263–266.
870. Dechlorination of PVC by mechanochemical treatment / Q. Zhang, F. Saito, K. Shimme, S. Masuda // *KONA*. – 2000. – Vol. 18. – P. 207–210.
871. Жаров, А. А. Реакции полимеризации твердых мономеров при их деформации под высоким давлением // *Успехи химии*. – 1984. – Т. 53, № 2. – С. 236–251.
872. Механохимические реакции твердых органических веществ / А. В. Душкин, Е. В. Неговицына, В. В. Болдырев, А. Г. Друганов // *Сиб. хим. журн.* – 1991. – № 5. – С. 75–81.
873. Dushkin, A. K. Aggregation processes in the reactivity of mechanically activated organic solids / A. K. Dushkin, T. P. Shakhtshneider, V. V. Boldyrev // *Int. J. of Mechanochemistry and Mechanical Alloying*. – 1994. – Vol. 1, N 1. – P. 48–55.
874. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск : Наука, 1986. – 260 с.
875. Toxic materials disposal : pat. 5648591 US, МПК А 62 D 3/00 / Donecker P., McCormick P. G., Street R., Rowlands S. A. – № US19950454325 19950816 ; appl. 17.12.93 ; publ. 15.07.97.

876. Использование механической активации для разложения токсичных хлорорганических соединений / К. Г. Королев, А. И. Голованова, Н. Н. Мальцева [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2003. – Т. 11, № 3. – С. 499–507.
877. Молчанов, В. В. Применение механохимии в катализе : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Новосибирск : ИК СО РАН, 2002. – 36 с.
878. Талвари, А. Получение тонкодисперсных неорганических сорбентов с помощью дезинтеграторной технологии // *УДА-технология : тез. докл. II семинара* (Таллин, 6–8 сент. 1983 г.). – Таллин, 1983. – С. 120–121.
879. Парамзин, С. М. Твердофазные превращения при термообработке продуктов механохимической активации тригидроксидов алюминия // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. – 1989. – Вып. 1. – С. 33–39.
880. Корнилович, Б. Ю. Очистка вод от цезия-137 и стронция-90 с использованием природных и активированных слоистых и слоисто-ленточных силикатов // *Химия и технология воды*. – 1991. – Т. 13, № 11. – С. 1025–1029; Там же. – 1992. – Т. 14, № 1. – С. 48–52.
881. Корнилович, Б. Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов. – Киев : Наукова думка, 1994. – 127 с.
882. Способ извлечения лития из рассолов : пат. 3624734 Рос. Федерация : МПК⁵ C 01 F 7/02, C 22 B 26/12 / Коцупало Н. П., Немудрый А. П., Исупов В. П. – № 3624734 ; заявл. 26.05.83 ; опубл. 30.08.94.
883. Aluminium hydroxide as selective sorbent of lithium salts from brines and technical solutions / V. P. Isupov, N. P. Kotsupalo, A. P. Nemudry, L. P. Menzheres // *Adsorption and its applications in industry and environment protection* / ed. A. Dobrowski. – Amsterdam : Elsevier, 1999. – Vol. 120A. – P. 120–124.
884. Белоцерковский, Г. М. Роль механохимической активации в получении минеральных формованных адсорбентов / Г. М. Белоцерковский, Н. В. Мальцева // *Адсорбенты, их получение, свойства и применение : тр. 5-го всесоюз. совещ. по адсорбентам* (Ленинград, 9–11 марта 1983 г.). – Л., 1985. – С. 35–41.
885. Пушненко, А. Т. Механическая активация сырья при производстве алюминито-содержащих коагулянтов / А. Т. Пушненко, Б. Ю. Корнилович // *Химия и технология воды*. – 1986. – № 8. – С. 34–37.
886. Коновалов, М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – 314 с.
887. Ramunni, A. Studi sul potere assorbente acidi umici di un suolo bruno verso i cationic polivalenti / A. Ramunni, F. Palmieri // *Agrochimica*. – 1976. – Vol. 20, N 6. – P. 466–478.
888. Лиштван, И. И. Изучение комплексных соединений железа с гуминовыми веществами сапропелей / И. И. Лиштван, А. Л. Дудка, Г. А. Евдокимова // *Весті АН БССР. Сер. хим. наук*. – 1986. – № 2. – С. 101–103.
889. Interaction of meyal ions with fulvic isolated from forest and cultivated soils / G. D. Dkhar, D. Prasad, M. K. Sinha, S. B. Pandeya // *Indian J. Forest*. – 1985. – Vol. 8, N 3. – P. 213–219.
890. Dupui, J. Role des acides fulviques dans la mobilization du fer et del aluminium / J. Dupui, P. Jambi, D. Righi // *Sci. Geol. Mem*. – 1979. – N 53. – P. 7–11.
891. Righi, D. Nature des complexes formes dan le podzols entre fulviques, l aluminium et le fer / D. Righi, P. Jambi, J. Dupui // 11th International Congress Soil Science (Edmonton, 1978) : abstracts. – Edmonton, 1978. – Vol. 1, S. 1. – P. 48.
892. Schnitzer, M. Effect of pollution of humic substances / M. Schnitzer, H. Kerndorf // *J. Environ. Sci. and Health*. – 1980. – Vol. 15, N 4. – P. 431–456.

893. Kallianou, C. S. Bonding and oxidation state of iron in humic complexes extracted from greek soils / C. S. Kallianou, N. J. Yassoglou // *Geoderma*. – 1985. – Vol. 85, N 3. – P. 335–340.
894. Ghos, K. Fluorescence excitation spectra and viscosity behavior of a fulvic acid and its copper and iron complexes / K. Ghos, M. Schnitzer // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* – 1981. – Vol. 45, N 1. – P. 25–29.
895. Farrah, H. Fluoride sorption by soil components: calcium carbonate, humic acid, manganese dioxide and silica / H. Farrah, J. Slavec, W. F. Pickering. – 1985. – Vol. 23, N 3. – P. 429–439.
896. Тихомиров, Ф. А. Некоторые сорбционные свойства гумусовых кислот и влияние их на доступность йода растениям / Ф. А. Тихомиров, С. В. Каспаров, Н. И. Пономарева // *Агрохимия*. – 1982. – Т. 3. – С. 106–114.
897. Нестеренкова, В. Г. Влияние органического вещества на сорбцию фосфат-ионов почвами / В. Г. Нестеренкова, О. Г. Растворова, Н. Л. Афонина // *Почвоведение*. – 1986. – Т. 11. – С. 121–128.
898. О формах нахождения в почве природных и вносимых с удобрениями естественных радионуклидов / Н. А. Архипов, Е. А. Федорова, Л. Е. Февралева, Г. А. Лызлова // 2-я всесоюзная конференция по сельскохозяйственной радиологии (Обнинск, 1984): тез. докл. – Обнинск, 1984. – Т. 2. – С. 116–117.
899. Swift, R. S. The effect of adsorbed organic materials on the cation exchange capacity of clay minerals // *Agrochim. Soils. Oxford*. – 1980. – Vol. 41, N 5. – P. 123–129.
900. Лактионов, Н. И. Формы связей гумуса с минеральной частью почв // *Генезис и плодородие почв: сб. науч. тр. Харьковского с.-х. ин-та*. – 1982. – Т. 284. – С. 34–36.
901. Алиев, С. А. Азотфиксация и физиологическая активность органического вещества почв. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1988. – С. 59–78.
902. Кореньков, Д. А. Агрохимия азотных удобрений. – М.: Наука, 1976. – 223 с.
903. Конорева, И. А. О некоторых показателях гумусного состояния дерново-подзолистых почв в условиях аэрозакиснения // *Влияние промышленных предприятий на окружающую среду. Всесоюзная школа (Пушино, 1984)*. – Пушино, 1984. – С. 95–97.
904. Khan, S. U. Determining of humic substances in the fate of pesticides in the environment // *J. Environ. Sci. and Health. D*. – 1980. – Vol. 15, N 6. – P. 9–13.
905. Сорбция гербицидов основными компонентами почвы/ Ю. Я. Спиридонов, В. Г. Шестаков, Ю. М. Матвеев, А. К. Шабанов // *Агрохимия*. – 1981. – № 3. – С. 121–127.
906. Senesi, N. Adsorption of some nitrogen herbicides by soil humic acids / N. Senesi, C. Testini // *Soil Sci.* – 1980. – Vol. 130, N 6. – P. 314–320.
907. Khan, S. U. Adsorption of ditionate on humic acid // *Can. J. Soil. Sci.* – 1977. – Vol. 57, N 1. – P. 9–13.
908. Chemical and physicochemical characterization of antivirally active humic acids / J. Witterhauer, R. Klochring, B. Helbig, P. Drabke // *Proceedings 5th International Peat Congress (Poznan, 20–26 Sept., 1976) – Warszawa, 1976*. – Vol. 1 – P. 456–466.
909. Узденников, Н. Б. Извлечение ванадия из сточных вод буроугольными препаратами // *Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ*. – Одесса: НПО «Вотум», 1993. – С. 139.
910. Басенкова, В. Л. Связывание ионов железа (II) водными растворами гуматных препаратов / В. Л. Басенкова, Н. Б. Узденников // *Комплекс научных мероприятий стран СНГ*. – Одесса: НПО «Вотум», 1997. – Ч. 2. – С. 69.

911. Терентьев, А. А. Коллоидно-химические свойства и особенности структуры гуминовых веществ торфа и продуктов их модификации / А. А. Терентьев, В. М. Дударчик, Т. П. Смычник // Там же. – Ч. 1. – С. 47–50.
912. Дударчик, В. М. Структура и коллоидно-химические свойства гуминовых веществ торфа и продуктов их деструкции // Природопользование / В. М. Дударчик, Т. П. Смычник, А. А. Терентьев. – Минск, 1996. – Вып. 1. – С. 36–43.
913. Способ получения органоминерального удобрения : а. с. 1763437 СССР : МКИ⁵ С 05 F 11/02 / И. Е. Святец, А. М. Коткин, В. В. Махиня [и др.]. – № 4712407 ; заявл. 03.07.89 ; опубл. 23.09.92.
914. Камнева, А. И. Применение гуминовых соединений / А. И. Камнева, Л. Б. Юхновец, Г. И. Канделаки // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. – М. : МХТИ, 1985. – Вып. 139. – С. 3–23.
915. Способ получения гуматов щелочных металлов : пат. 2036190 Рос. Федерация : МПК⁶ С 05 F 11/02 / Бацуев А. А., Левинский Б. В., Фурсов А. В., Строганова Л. Н. – № 92011339/26 ; заявл. 08.12.92 ; опубл. 27.05.95.
916. Способ получения гуминовых удобрений : пат. 2104988 Рос. Федерация, МПК⁶ С 05 F 11/02 / Семенов В. Я., Левинский Б. В., Днепровский И. Ф. [и др.]. – № 96107158/13 ; заявл. 09.04.96 ; опубл. 20.02.98.
917. Lomovsky, O. I. Mechanochemical equipment of the Institute of solid state chemistry / O. I. Lomovsky, M. G. Denisov, E. G. Avvakumov // INCOME-2 : 2nd International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Activation (Novosibirsk, 12–16 Aug., 1997). – Novosibirsk, 1997. – P. 140.
918. Limon-Lason, J. Reactor properties of a high speed bead mill for microbial cell rupture // Biotechn. and Bioeng. – 1979. – Vol. 21, N 5. – P. 745–774
919. Вахула, И. Д. Изучение эффективности применения УДА-обработки для обеззараживания и дегельментизации сточных вод / И. Д. Вахула, Э. Я. Вярк // УДА-технология : тез. докл. II семинара (Таллин, 6–8 сент. 1983 г.). – Таллин, 1983. – С. 102–103.
920. Бут, Л. И. Изучение возможности использования УДА-технологии для интенсификации процесса обеззараживания воды // УДА-технология : тез. докл. II семинара (Таллин, 6–8 сент. 1983 г.). – Таллин, 1983. – С. 103–104.
921. Лойт, Х. В. Дезинтеграторный способ приготовления суспензий комплексных удобрений // Дезинтеграторная технология : тез. докл. VI всесоюз. семинара (Таллин, 5–7 сент. 1989 г.). – Таллин, 1989. – С. 117–119.
922. Лойт, Х. В. Дезинтеграторная технология для приготовления суспензий комплексных удобрений // XI всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сент. 1990 г.) : тез. докл. – Чернигов, 1990. – Т. 2. – С. 168–169.
923. Турчанинова, Л. Влияние механической и гидратационной диспергации на реакцию оксида магния с диоксидом серы в водной суспензии каустического диоксида магния // Banicke Listy. – Bratislava : Veda, 1984. – S. 389–397.
924. Turchaninova, L. Minerals, Metals and Environment. – London : IMM Elsevier Applied Science, 1992. – P. 356–573.
925. Широков, Ю. Г. Вопросы кинетики и катализа. Катализ и катализаторы переработки монооксида углерода. – Иваново, 1984. – С. 309.
926. Применение способа механохимического активирования с целью приготовления массивных катализаторов дожигания / Л. А. Исупова, В. Ю. Александров, В. В. Поповский, Г. Н. Крюкова // Приготовление и свойства гетерогенных ка-

- тализаторов : материалы 2-й чехословацкой конф. (Бехин, Чехословакия, 1985) – Бехин, 1985. – С. 74–76.
927. Исупова, Л. А. Использование механохимической активации для приготовления оксидных катализаторов газоочистки / Л. А. Исупова, В. Ю. Александров, В. В. Поповский // Каталитическая очистка газов : материалы пятой всесоюз. конф. (Тбилиси, 12–17 июня 1989 г.) – Тбилиси, 1989. – С. 3–5.
 928. Steinike, U. Mechanically induced reactivity of solids / U. Steinike, H.-P. Hennig // KONA. Powder and Particle. – 1992. – N 10. – P. 15–24.
 929. Вербицкий, В. Н. Взаимодействие сплавов системы Ti-V-Co с водородом / В. Н. Вербицкий, В. С. Зонтов // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1986. – Т. 22, № 1. – С. 75–79.
 930. Singh, A. K. Synthesis of misch metal-nickel-aluminum $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ by mechanical alloying // Int. J. Hydrogen Energy. – 1993. – Vol. 18, N 7. – P. 567–570.
 931. Mizuno, T. Process of agglomeration during grinding and its preventing by copper cladding of FeTi alloy for hydrogen storage // Bulletin Faculty Eng. Hokkaido Univ. (Japan). – 1988. – N 141. – P. 192–200.
 932. Ivanov, E. Hydriding and dehydriding kinetics of magnesium mechanical alloys / E. Ivanov, B. Darriet, I. Konstanchuk // Materials Sci. Monogr. – 1985. – Vol. 28B. – P. 787–790.
 933. Механические сплавы магния – новые материалы для водородной энергетики / Е. Ю. Иванов, И. Г. Констанчук, А. А. Степанов, В. В. Болдырев // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 286. – С. 385–388.
 934. Гидрирование механоактивированных смесей магния с церием / Е. Ю. Иванов, Б. Дарье, А. А. Степанов [и др.] // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – Вып. 5, № 15. – С. 30–31.
 935. Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage / E. Ivanov, I. Konstanchuk, A. Stepanov, V. Boldyrev // J. Less-Common Metals. – 1987. – Vol. 131. – P. 25–29.
 936. Степанов, А. А. Свойства поверхности и гидрирование механических сплавов магния / А. А. Степанов, А. И. Боронин // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1986. – Вып. 5, № 2. – С. 44–47.
 937. Hydriding properties of mechanical alloys Mg-Ni / A. Stepanov, E. Ivanov, I. Konstanchuk, V. Boldyrev // J. Less-Common Metals. – 1987. – Vol. 131. – P. 89–97.
 938. Terzieva, M. Hydriding and dehydriding characteristics of Mg-LaNi₅ composite material prepared by mechanical alloying / M. Terzieva, M. Khrussanova, P. Peshev // J. Alloys Compounds. – 1998. – Vol. 267. – P. 235–239.
 939. Liang, G. Hydrogen absorption and desorption characteristics of mechanically milled Mg-35 wt%FeTi_{1.2} powders / G. Liang, P. Wang, S. Fang // J. Alloys Compounds. – 1995. – Vol. 223. – P. 11–114.
 940. Yu, Z. Hydrogen storage properties of the Mg-Ni-CrCl₃ nanocomposite / Z. Yu, Z. Liu, E. Wang // J. Alloys Compounds. – 2002. – Vol. 333. – P. 207–214.
 941. Comparative study of first hydriding of Mg-NaF and Mg-NaCl mechanical alloys / E. Yu. Ivanov, I. G. Konstanchuk, B. B. Bokhonov, V. V. Boldyrev // J. Alloys Compounds. – 2003. – Vol. 360. – P. 256–265.
 942. Study of the activation process of Mg-based hydrogen storage materials modified by graphite and other carbonaceous compounds / S. Bouaricha, J. P. Dodelet, D. Guay [et al.] // J. Materials Res. – 2001. – N 10. – P. 2893–2905.
 943. Uvarov, N. F. Nanocomposite solid electrolytes in the Li₂SO₄-Al₂O₃ system / N. F. Uvarov, E. F. Hairetdinov // Solid State Ionics. – 1994. – Vol. 96. – P. 11–115.

944. Uvarov, N. F. Composite solid electrolytes in $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system / N. F. Uvarov, O. P. Shrivastava, E. F. Hairetdinov // *Solid State Ionics*. – 1989. – Vol. 36, N 1–2. – P. 39–42.
945. Твердотельный датчик парциального давления двуокиси серы в воздухе : а. с. 1681223 СССР : МКИ⁵ G 01 N 27/416 / Н. Ф. Уваров, О. П. Шривастава, Э. Ф. Хайретдинов. – № 4607173 ; заявл. 18.11.88 ; опубл. 30.09.91.
946. Твердоэлектrolитные керамики для электрохимических сенсоров / Н. Ф. Уваров, Э. Ф. Хайретдинов, В. Г. Пономарева, В. Г. Лаврова // *Фундаментальные исследования новых материалов и процессов в веществе*. – М. : Изд-во МГУ, 1994. – Т. 1. – С. 70–97.
947. Рыков, А. И. Механохимический синтез в условиях окисления // *Дезинтеграционная технология : тез. докл. VII всесоюз. семинара (Киев, 1–3 окт. 1991 г.)*. – Киев, 1991. – С. 61–63.
948. Ponomareva, V. G. Hydrogen sensor based on antimony pentoxide – phosphoric acid solid electrolyte / V. G. Ponomareva, G. V. Lavrova, E. F. Hairetdinov // *Sensors and actuators B*. – 1997. – Vol. 40. – P. 95–98.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Ломовский Олег Иванович – д-р хим. наук, зам. директора по научным вопросам ИХТТМ,
тел. 332-06-57,
e-mail: lomov@solid.nsc.ru
- Болдырев Владимир Вячеславович – советник РАН, академик, ИХТТМ,
e-mail: boldyrev@solid.nsc.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ТЕХНОЛОГИИ	5
1.1. Влияние давления на вещество	7
1.2. Воздействие давления со сдвигом на физико-химические свойства твердых веществ и химические реакции с их участием ..	11
1.3. Механическая активация и механохимические реакции в мельницах	12
1.4. Механическая активация монофазных систем	13
1.5. Механическая активация многокомпонентных смесей	16
1.6. Направления использования механохимии и механической активации при решении прикладных задач	26
ГЛАВА 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ УГЛУБЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И УМЕНЬШЕНИЯ ОТХОДОВ ..	30
2.1. Применение механохимии при обогащении минерального сырья	30
2.2. Использование механической активации для вскрытия минерального сырья	33
2.2.1. Применение в пирометаллургии	33
2.2.2. Применение механической активации в гидрометаллургии ..	34
2.2.3. Переработка трудноосвобождаемого сырья	38
2.2.4. Переработка минерализованных попутных вод	43
2.3. Применение механохимии при переработке фосфорных руд	44
ГЛАВА 3. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ	49
3.1. Утилизация отходов горнорудного производства	49
3.2. Использование шлаков и зол	50
3.3. Использование отработанных функциональных материалов	53
3.4. Вторичное использование твердосплавных материалов	54
ГЛАВА 4. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОГО, РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ТОРФА	62
4.1. Основные компоненты растительного сырья	62
4.2. Минорные компоненты растительного сырья	67

4.3. Получение биологически активных препаратов тритерпеновых кислот	69
4.4. Препараты фитостеринов	74
4.5. Механохимическая переработка торфа	77
ГЛАВА 5. ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	84
5.1. Применение в неорганическом синтезе и катализе	84
5.2. Органический механохимический синтез	88
5.3. Механохимическое приготовление дисперсных систем на основе карбоксил- и гидроксилзамещенных органических соединений ...	94
5.4. Особенности применения механохимических подходов в фармацевтической промышленности	97
ГЛАВА 6. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ И УМЕНЬШЕНИЕ ОТХОДОВ В ПИЩЕВОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	107
6.1. Измельчение сырья	108
6.2. Разрушение клеточной структуры и повышение биодоступности	109
6.3. Повышение дефектности и реакционной способности компонентов	111
6.4. Механохимические превращения целлюлозы, полисахаридов, биологически активных веществ	112
6.5. Гомогенизация и повышение качества пищевого сырья	113
6.6. Кормопроизводство	114
6.7. Биотехнология	116
6.8. Переработка хитина и хитозана	116
6.9. Легкая промышленность	118
ГЛАВА 7. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И НЕФТЕДОБЫЧЕ	119
7.1. Использование вторичных минеральных ресурсов в производстве цемента	119
7.2. Вторичные материалы в строительных целях	122
7.3. Материалы для нефтегазовых скважин	123
7.4. Силикатные гелеобразующие материалы	125
7.5. Комбинированные органо-неорганические гелеобразующие материалы	127
7.6. Гелеобразующие материалы из растительного сырья	128
ГЛАВА 8. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЯ И УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ.....	131
8.1. Механохимическая переработка угля	132
8.2. Механохимическая переработка нефтяных остатков	136

8.3. Совместная механохимическая переработка угля и нефтяных остатков	138
8.4. Переработка попутных газообразных углеводородов	139
ГЛАВА 9. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОХИМИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ОЧИСТКЕ ВОДЫ И АТМОСФЕРЫ.....	141
9.1. Использование механической активации для очистки газов от серы	141
9.2. Разложение токсичных хлорорганических соединений.....	143
9.3. Использование механической активации для очистки воды.....	146
9.4. Гуматные реагенты для экологических целей	147
9.5. Другие направления использования механохимии	153
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	155
ЛИТЕРАТУРА	156
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	217

Ломовский Олег Иванович
Болдырев Владимир Вячеславович

МЕХАНОХИМИЯ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т.А. Калужной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 25.04.2006. Формат 60х84/16.
Бумага писчая. Гарнитура Times. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 13,3. Уч.-изд. л. 14,8. Тираж 300 экз.
Заказ N 145.

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15, комн. 407, ЛИСА.
Полиграфический участок ГПНТБ СО РАН. 630200, Новосибирск,
ул. Восход, 15.