

ХИМИЯ И СОВРЕМЕННОСТЬ

Пособие для учителя

*Рекомендовано Главным управлением школ
Министерства просвещения СССР*

Под редакцией
члена-корреспондента АН СССР Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВА

МОСКВА
«ПРОСВЕЩЕНИЕ»
1985

казы-
тель-
тиза-
стро-
ни
ьски

нст-
для
зем-
ело-

е в
не
вье.
ее

хи-
хи-
оп-
эф-
сем
ин-
ют
ро-
ер
но-
эн-
зя-
ов,
то
нт

с-
о-
ой
о-
то

1992.857

Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВ, С. Д. ВАРФОЛОМЕЕВ, И. В. КАЗИМИРЧИК,
Л. В. КУБАСОВА, А. П. МОЖАЕВ, С. В. ПОРАДЕК

Рецензенты: доктор химических наук,
профессор МГУ им. М. В. Ломоносова *Витинг Л. М.*;
учитель *Ремизов Ю. И.*, школа № 623 г. Москвы.

Каждая из научных дисциплин по мере своего развития оказывает все большее и большее влияние на практическую деятельность человека. Невозможно представить себе прогресс цивилизации без понимания человеком законов механики, оптики, электромагнетизма. Без математической базы нельзя было бы ни передать технический опыт, ни спроектировать мало-мальски сложное изделие.

И все-таки, время, в которое мы живем и действуем, демонстрирует особое значение химической науки, химических знаний для научно-технического прогресса, для успешного процветания землян. Химические процессы происходят и в земле, и в самом человеке, и в атмосфере, его окружающей.

Если мы не познаем химические процессы, происходящие в земле, останемся без ресурсов, обречем себя на голод. Если не познаем, что происходит в нашем организме, потеряем здоровье. Если не поймем превращений в атмосфере, то можем нарушить ее равновесие и поставить под угрозу саму жизнь на планете.

Три основные проблемы человечества имеют существенный химический аспект: продовольственная — зависит от успехов агрохимии; энергетическая — от химии переработки углей, ядерного топлива; экологическая — от новых малоотходных производств, эффективных процессов обезвреживания выбросов. Мы не можем обойтись и без новых материалов, получаемых в химическом синтезе. Природные материалы все в меньшей степени устраивают нас или все в меньшей степени могут обеспечить растущие запросы человечества. Таким образом, химизация практически всех сфер человеческой деятельности — объективный закон развития научно-технической революции. Прогресс основных отраслей промышленности, сельского хозяйства, медицины все в большей степени связывается с проникновением в них химических методов, процессов, новых синтетических материалов и веществ. И закономерно, что химия принадлежит к числу дисциплин, составляющих фундамент нашего школьного образования.

Современные химические процессы во всевозрастающем масштабе используются в народном хозяйстве, и каждому новому поколению выпускников общеобразовательной и профессиональной школы приходится сталкиваться с новыми разнообразными проблемами, возникающими в ходе хозяйственного и культурного строительства в нашей стране.

Х46 **Химия и современность: Пособие для учителя/Ю. Д. Третьяков, С. Д. Варфоломеев, И. В. Казимирчик и др.; Под ред. Ю. Д. Третьякова.— М.: Просвещение, 1985.— 223 с., ил.— (Б-ка учителя химии).**

В книге раскрывается значение химии для решения важнейших проблем, стоящих перед человечеством. К ним относятся проблемы: химизация хозяйства страны, здравоохранение, энергетика, продовольствие, охрана окружающей среды и многие другие.

Учитель может использовать предлагаемый материал на уроках химии. В результате этого учащиеся получат возможность следить за решением наиболее актуальных проблем современности. Таким образом книга будет способствовать развитию познавательного интереса у учащихся.

X 4306010000—729
103(03)—85 Свод. пл. подписных изд. 1985 г.

ББК 74.265.7

54

ХИМИЗАЦИЯ — ВАЖНЕЙШАЯ ТЕНДЕНЦИЯ РАЗВИТИЯ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

Химизация позволяет решать многие важные хозяйственные и социальные проблемы, но диалектично, что она же порождает новые проблемы, связанные с увеличивающейся угрозой здоровью человека и состоянию окружающей природной среды. И часто далеко не просто разобраться в том, что хорошо и что плохо.

Настоящая книга, написанная группой преподавателей Московского университета, предназначена для учителей химии и призвана способствовать пониманию действительной роли и места химии в современном мире. Авторы поставили перед собой задачу дать представление о новых направлениях и тенденциях развития химии как науки и о взаимосвязи химии с важнейшими народнохозяйственными задачами, вытекающими из решений XXVI съезда и последующих пленумов ЦК КПСС, включая выполнение Продовольственной и Энергетической программ, о роли химии в решении проблемы природных ресурсов, в здравоохранении, в защите окружающей среды и в создании принципиально новых искусственных материалов с рекордными свойствами.

Настоящую книгу можно рассматривать как выполнение своеобразного социального заказа, рожденного жизнью в связи с осуществлением реформы школы и стремлением привести учебные пособия в соответствие с требованиями социально-экономического и научно-технического прогресса нашего общества.

Академик В. А. Легасов

Современная научно-техническая революция органически связана с внедрением в жизнь достижений химии, ставшей непосредственной производительной силой общества. И если «условия, в которых народное хозяйство будет развиваться в 80-е годы, делают еще более настоящим фактором, определяющим это ускорение, является химизация народного хозяйства»¹,

то важнейшим фактором, определяющим это ускорение, является химизация народного хозяйства. Крылатое слово «химизация» родилось в 1924 г. Его автором был выдающийся агрохимик академик Д. Н. Прянишников. Химизация народного хозяйства в узком смысле слова означает прежде всего развитие химии и химической промышленности, а в широком смысле слова — применение химии и химических методов почти во всех областях народного хозяйства.

Сущность и значение химизации образно раскрыл академик А. Е. Ферсман, который писал: «Мы считаем сейчас, что задача дальнейшего промышленного освоения отдельных районов, дальнейшего внедрения индустриализации в страну сводится к ряду широких проблем технической реконструкции самого промышленного подхода; и среди этих широких проблем одной из самых главных является идея химизации. Не той химизации, которую обычно себе представляют так, что просто построили химический завод и этим химизировали район, не той химизации, которая рисуется в виде постановки отдельных химических производств, нет, а той химизации, которая внедряется во все хозяйство, которая пропитывает, проникает своими идеями и своими методами во все производства, которая химической мыслью охватывает технологические и промышленные процессы всех областей промышленности, которая химизирует умы, заставляет химически мыслить, химически представлять себе дальнейшее развитие производительных сил каждого края»².

Разумеется, что химизация народного хозяйства возможна лишь при наличии высокоразвитой химии и химической промышленности, химического машиностроения и большой армии высококвалифицированных специалистов — химиков и технологов.

Ничего этого не было в дореволюционной России. И хотя в историю мировой науки навсегда вошли имена М. В. Ломоносо-

¹ Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981, с. 42.

² Химия и жизнь, 1967, № 10, с. 16—17.

ва, А. М. Бутлерова, Д. И. Менделеева и многих других русских химиков, химическое образование и химическая промышленность до революции находились в плачевном состоянии. Достаточно сказать, что в России не было ни одного специализированного химико-технологического вуза, а число специалистов-химиков не превышало 500—600 человек. В Академии наук имелась единственная химическая лаборатория, состоявшая из четырех сотрудников, а существовавшие в стране химические заводы по размерам и ассортименту выпускаемой продукции удовлетворяли лишь незначительную часть потребностей, да к тому же многие из заводов находились в руках иностранцев. В 1913 г. в России производилось серной кислоты и суперфосфата соответственно в 14 и 50 раз меньше, чем в США. Располагая огромными запасами собственного сырья, Россия импортировала колчедан из Испании, серу — из Италии, калийные соли — из Германии, а фосфориты — из Африки.

Многие выдающиеся открытия русских ученых не были реализованы на родине. Так произошло с открытым Н. Н. Зининым методом превращения нитробензола в анилин. Русские фабриканты пренебрегли этим открытием, ставшим основой для интенсивного развития анилинокрасочной промышленности в Германии. Реакция превращения ацетиленов в уксусный альдегид М. Г. Кучерова также впервые была использована в Германии для производства уксусной кислоты. Накануне первой мировой войны русская армия не имела ни необходимых боеприпасов, ни средств химической защиты. И когда германские войска стали применять отравляющие газы, то это привело к огромным потерям. Только благодаря инициативе русских химиков Н. Д. Зелинского, Р. В. Бызова, Н. А. Шилова и других были созданы достаточно эффективные средства защиты против отравляющих веществ, спасшие жизнь многим русским солдатам.

Коренной поворот произошел в результате победы Великой Октябрьской социалистической революции. По предложению В. И. Ленина в декабре 1917 г. при Высшем совете народного хозяйства был создан химический отдел, в который вошли такие крупные ученые, как Л. Я. Карпов, Н. С. Курнаков, А. Н. Бах, И. М. Губкин, Н. Д. Зелинский, И. А. Каблуков, Д. Н. Прянишников и другие. В условиях невероятных трудностей, обусловленных иностранной интервенцией и гражданской войной, Советское государство сделало все, чтобы поддержать ученых-химиков. В период с 1918 по 1920 г. были созданы Институт физико-химического анализа, Институт платины и благородных металлов, Государственный научно-исследовательский институт по удобрениям, Институт химических реактивов, Российский институт прикладной химии (ныне Государственный институт прикладной химии), Институт химико-фармацевтической промышленности и др. В 1920 г. был создан первый в стране Московский химико-технологический институт. В условиях топливного кризиса, когда все нефтяные и угольные районы страны оказались в руках врагов Советской вла-

сти, В. И. Ленин обратился к химикам с просьбой изыскать новые виды горючего. В ответ на это группа ученых во главе с академиком И. М. Губкиным разработали методы переработки горючих сланцев, позволившие получить бензин, керосин, различные масла. В это же время Советское правительство поддержало инициативу химиков об использовании солевых богатств Кара-Богаз-Гола и Хибинского горного района. Экспедиция Н. С. Курнакова в Кара-Богаз-Гол создала предпосылки для промышленной добычи сульфата натрия, а экспедиция А. Е. Ферсмана на Кольский полуостров привела к открытию величайших в мире залежей «камня плодородия» — апатита. В 1918 г. Советское правительство поставило перед Академией наук задачу получить отечественный радий. Эта задача была решена в кратчайшие сроки.

К концу 1927 г. Советская страна завершила восстановление химической промышленности, но она по-прежнему работала на старом оборудовании и сильно отставала по темпам развития от других отраслей народного хозяйства и от высокоразвитых капиталистических стран.

В марте 1928 г. большая группа ученых-химиков во главе с академиком А. Н. Бахом обратилась к Советскому правительству с запиской о необходимости всесторонней химизации народного хозяйства. В записке отмечалось, что «новая химия создала большое число еще недавно неведомых материалов и в своем дальнейшем развитии творит революцию в промышленной экономике. Еще большие экономические достижения сулит возможность использования всех отходов, т. е. сырья, находящегося не в надлежащем месте и не нашедшего пока своего применения... Мероприятия по химии в отдельных производственных процессах могут совершить крупнейший переворот и в корне изменить как техническую физиономию, так и экономическую структуру производства в области металлургии, машиностроения, горного дела, транспорта, текстильной и других отраслей нашего народного хозяйства, значительно снизив себестоимость продукции и повысив эффект капитальных вложений»¹. Далее следовала подробная программа мероприятий по химизации металлургической и машиностроительной промышленности, горного дела, транспорта и строительства, легкой промышленности и сельского хозяйства. Некоторые из этих предложений не потеряли значение и сейчас. К их числу относятся всемерное внедрение гидрометаллургии, получение жидкого топлива из каменного и бурого углей, использование нефти для синтеза полимеров и пластмасс, внедрение в сельское хозяйство эффективных комбинированных удобрений и инсектицидов, химическая переработка отходов сельского хозяйства и т. д.

В ответ на записку Советское правительство в трехдневный срок создало компетентную комиссию, а спустя месяц приняло постановление «О мероприятиях по химизации народного хозяй-

¹ Вольфкович С. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, № 2, с. 106—111.

ства СССР». Одновременно был создан Комитет по химизации народного хозяйства, в который входили члены правительства и ученые, в том числе В. В. Куйбышев, Г. М. Кржижановский, А. И. Микоян, А. Н. Бах, Н. И. Вавилов и другие. Комитету принадлежало разработать важнейшие проблемы по химизации, в том числе по рациональному использованию и расширению внутренней сырьевой базы, внедрению завоеваний химии в различные отрасли хозяйства, по производству удобрений и инсектофунгицидов, созданию калийной, коксохимической, редкометаллургической промышленности, а также проблемы газификации, комбинированных химико-металлургических и электрохимических производств. Эти задачи успешно были претворены в жизнь. Деятельность Комитета по химизации способствовала развитию химического машиностроения, торфяной и сланцевой промышленности, промышленности силикатов и стройматериалов. В это же время была создана целая сеть химико-технологических институтов и химических факультетов университетов.

Во II пятилетке химии уделялось не меньшее внимание, а главную экономическую задачу третьего пятилетнего плана — превзойти передовые капиталистические страны по производству промышленной продукции на душу населения — предполагалось выполнить, превратив ее в пятилетку химии. Этот курс был взят не случайно, так как перед лицом угрозы войны нельзя было мириться с еще существовавшим значительным отставанием от развитых капиталистических стран.

Война помешала осуществлению этих планов. Советские химики внесли большой вклад в победу над врагом, создав высококачественные виды топлива, в том числе авиационного, эффективные средства противохимической защиты и др.

После войны наряду с восстановлением народного хозяйства огромное внимание уделялось его химизации. Важной исторической вехой явился майский (1958 г.) Пленум ЦК КПСС, который показал роль химии в создании материально-технической базы коммунизма. В решениях Пленума отмечалось, что ускоренное развитие химии должно стать всенародным делом.

Еще более грандиозные задачи в области химизации были поставлены в Программе КПСС, принятой на XXII съезде, где, в частности, говорилось, что необходимо «исследование химических процессов, разработка новых, наиболее совершенных технологических методов, создание высококачественных и дешевых синтетических материалов для всех отраслей народного хозяйства: машиностроения, строительных материалов, производства предметов бытового назначения, минеральных удобрений, а также создание новых препаратов, применяемых в медицине и сельском хозяйстве»¹.

¹ КПСС в резолюциях и решениях съездов, конференций и пленумов ЦК. 8-е изд., ч. 8. М., 1971, с. 293.

За годы, прошедшие со времени принятия Программы КПСС, были достигнуты большие успехи в деле химизации народного хозяйства. Созданы новые материалы с разнообразными функциями, в том числе жаростойкие, керамические, сверхтвердые и конструкционные, материалы для квантовой электроники и космической техники. Разработаны новые процессы получения сверхчистых, тугоплавких металлов и сплавов. Новые методы подготовки рудного сырья к переделу позволили существенно интенсифицировать металлургические процессы. Широкое использование экстремальных воздействий, включая крайне низкие и сверхвысокие температуры и давления, ультразвук, электрические, магнитные и акустические поля, радиацию и ионную имплантацию, лазерные излучения и ударные волны, позволили разработать принципиально новые технологические процессы и материалы (например, искусственные алмазы, специальные стали и сплавы, разнообразные композиты).

Новые высокоэффективные катализаторы позволили резко повысить мощность агрегатов и значительно упростить технологическую схему производства полиэтилена высокой плотности, полипропилена и стирола. На основе достижений в области высокомолекулярных и элементоорганических соединений создано производство высокопрочной пленки полиэтилена и полипропилена, полиамидного «суперволокна» с рекордной упругостью, полимерные мембраны для разделения и обогащения газовых смесей, эффективные регуляторы горения топлив и экстрагентов для извлечения цветных и редких металлов.

Успехи органического синтеза позволили создать новые типы пестицидов, флотационных реагентов, красителей, лекарств и душистых веществ. Развитие биоорганической химии и молекулярной биологии привело к появлению новых катализаторов для химической технологии (ферментативный катализ).

Значительно возрос объем производства важнейших химических продуктов, чему способствовало создание агрегатов большой единичной мощности. Уже сейчас у нас эксплуатируются агрегаты по производству аммиака и серной кислоты мощностью 0,5 млн. т в год, азотной кислоты и аммиачной селитры — 0,4 млн. т в год.

В таблице 1 представлена динамика производства этих продуктов в СССР, США и во всем мире.

В настоящее время Советский Союз занимает первое место в мире по производству 33 видов важнейшей химической продукции, в том числе нефти, каменного угля, чугуна, кокса, железной и марганцевой руды, минеральных удобрений, цемента, сахара.

В условиях современной научно-технической революции изменяется роль и само содержание химизации народного хозяйства. Сейчас невозможно найти такую область, в которой применение химических методов и материалов не революционизировало бы производственные процессы.

Таблица 1. Динамика производства важнейших химических продуктов¹

Наименование химического продукта	Единицы измерения	1913 г.		1940 г.		1980 г.			Мировое производство			
		Россия	США	СССР	США	СССР	США	СССР	США	1950 г.	1975 г.	1980 г.
Нефть (включая газовый конденсат)	Млн. т	10,3	34,0	31,3	182,0	603,0	430,0	521,0	2641,0	2990,0		
Природный газ	Млрд. м ³	—	16,5	3,2	77,4	435	600,0	191,0	1297,0	1476,0		
Каменный уголь и бурый уголь (товарный)	Млн. т	28,9	517,0	165,9	464,7	653,0	784,0	1809,0	3212,0	3739,0		
Чугун	»	4,2	31,9	14,9	43,0	107,0	62,0	132,0	471,0	512,0		
Сталь	»	4,3	31,8	18,3	60,8	148,0	103,8	192,0	644,0	715,0		
Минеральные удобрения (в условных единицах) ²	»	0,09	—	3,2	4,5	104,0	108,0	70,0	—	—		
Минеральные удобрения в пересчете на 100% питательных веществ	»	0,02	—	0,7	1,15	24,8	22,4	15,0	96,6	123,0		
Азотные	»	0,003	—	0,199	0,24	10,241	11,180	—	43,248	—		
Фосфорные P ₂ O ₅	»	0,013	—	0,253	0,620	5,622	9,083	—	27,78	—		
Калийные K ₂ O	»	—	—	0,221	0,288	8,064	2,097	—	25,59	—		
Фосфоритная мука P ₂ O ₅	Млн. т	0,15	—	0,073	—	0,833	—	—	—	—		

Серная кислота моногидрат	Млн. т	0,145	2,3	1,5	4,35	23,0	39,2	27,6	101,0	132,8
Кальцинированная сода	»	0,152	0,849	0,536	2,673	4,78	7,50	13,845	23,013	28,242
Каустическая сода	»	0,051	0,193	0,190	0,948	2,76	10,273	10,775	25,764	32,732
Аммиак синтетический	»	—	—	0,450	0,400	16,73	17,26	5,25	57,451	67,492
Синтетические смолы и пластмассы	»	—	—	0,01	0,16	3,6	16,50	1,6	37,5	58,9
Химические волокна	»	—	0,008	0,01	0,22	1,18	3,95	1,7	11,068	15,6
Целлюлоза...	»	0,258	—	0,529	—	7,12	40,35	21,24	87,00	168,2
Бумага	»	0,27	3,39	0,81	—	5,29	28,36	28,43	88,1	—
Цемент	»	1,8	—	5,7	—	125,0	77,0	134,0	690,0	897,0
Стекло	Млн. м ²	24,7	—	44,7	—	245,0	83,6	—	—	—
Синтетические моющие средства	Млн. т	—	—	—	—	0,012	2,9	—	—	—
Сахар-песок (из отечественного сырья)	»	1,4	—	2,17	—	6,60	4,70	33,7	82,6	89,62
Кормовой микробиологический белок	Тыс. т	—	1,4	—	—	923,0	—	—	—	—

¹ Народное хозяйство СССР в 1980 г. Статистический ежегодник. М., 1981.

² Азотные удобрения в пересчете на 20,5% N, калийные — 41,6% K₂O, фосфорные — 18,7% P₂O₅ и фосфоритная мука — 19,0% P₂O₅.

«Химизация народного хозяйства — это мощный рычаг повышения эффективности общественного производства. Продукция химии находит широкое применение в большинстве отраслей, заменяя дорогостоящее естественное сырье, помогая повышать качество изделий, увеличивать производительность труда»¹.

Химизация народного хозяйства имеет двоякое значение. Во-первых, она усовершенствует технологию производственных процессов, заменяя механические операции химическим воздействием. Во-вторых, знание химии позволяет более разумно использовать природные ресурсы и создавать новые материалы с необходимыми свойствами. Химический метод производства характеризуется более высокой интенсивностью, производительностью труда, он легче поддается механизации и автоматизации. Тем самым возникает возможность существенно экономить затраты труда и снижать себестоимость выпускаемой продукции. Достаточно сказать, что капрон в 10 раз, а вискоза в 100 раз дешевле натурального шелка. Химическая переработка древесины позволяет полностью исключить отходы производства, причем в производстве этилового спирта 1 м³ древесины заменяет 275 кг зерна или 700 кг картофеля. Возможность создания искусственных полимеров из продуктов нефтепереработки, природных и попутных газов, а также отходов коксохимии позволяет в огромных количествах экономить пищевое сырье. Известное выражение М. Бергло о том, что химия сама создает собственный объект исследования, теперь приобрело особое значение. Начиная с середины XX в. химикам удалось создать материалы, подобных которым не существует в природе. Например, производство волокна началось с природной целлюлозы, затем перешло к ее химически модифицированным формам (вискоза, ацетатный шелк), а в конечном итоге сделало скачок к синтетическим материалам на принципиально новой основе (полиэфиры, полиамиды, полиакрилонитрил).

Без успехов химии в производстве новых материалов было бы невозможно представить себе развитие новой техники, в частности атомной, электронной, вычислительной. Освоение космоса оказалось возможным после разработки новых видов ракетного топлива, новых жаропрочных материалов с низкой теплопроводностью, новых химических источников тока с высокой удельной энергоемкостью. Каждый знаком с электролитами — растворами или расплавами солей, кислот или оснований, обладающих высокой электрической проводимостью благодаря подвижности ионов. Химикам удалось создать уникальные — твердые — электролиты, у которых в отличие от жидких подвижны только анионы или только катионы. Это открыло путь для создания необычных химических источников тока с исключительно высокой энергоемкостью, оказавшихся незаменимыми в космической технике и сулящими перспективы преобразования всех видов транспорта.

¹ Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1971, с. 60.

Использование достижений химии экономит народному хозяйству огромное количество труда, сырьевых ресурсов.

Например, существующая в настоящее время потребность в шерсти лишь на 30% обеспечивается натуральным сырьем, тогда как остальные 70% дает химическая промышленность.

Применение минеральных удобрений и инсектицидов в ряде случаев на порядок увеличивает урожайность полей.

По масштабам влияния на производство химия превосходит многие другие области знания. Например, в США, Англии и других передовых капиталистических странах число химиков в 3—4 раза превышает число физиков или математиков. Это объясняется следующими причинами. Во-первых, химические методы производства дают наибольший экономический эффект, во-вторых, капиталовложения в химию окупаются быстрее всего и дают большую прибыль и, в-третьих, химия решает важнейшую народнохозяйственную проблему, связанную с обеспечением промышленности сырьем.

В настоящее время в производственной сфере используются практически все химические элементы периодической таблицы Д. И. Менделеева. А успехи геохимии и космохимии позволяют надеяться на использование в недалеком будущем природных ресурсов Мирового океана, а также Луны, Марса и других планет Солнечной системы.

К этому следует добавить, что темпы развития химических производств значительно превосходят остальные производства. Например, если общий выпуск продукции в мире за десятилетие увеличился в 3 раза, то количество химической продукции возросло в 20 раз. Среднегодовой прирост химической продукции в СССР превышает 10%. В условиях научно-технической революции значительно возросли темпы новых технологических разработок. Если в середине XIX в. на разработку электрохимического процесса получения алюминия потребовалось 35 лет, то век спустя крупномасштабное производство полиэтилена низкого давления было создано менее чем за четыре года. На крупных предприятиях около четверти средств расходуется на новые методы и изделия. Химические предприятия во всех странах выпускают более половины продукции, которой 20 лет назад вообще не существовало.

Здесь следует отметить, что химизация — это не преходящая, а постоянная и важнейшая тенденция развития народного хозяйства. Указанные выше успехи ни в коей мере не означают, что в стране осуществлена всесторонняя химизация всех отраслей народного хозяйства. Многие задачи предстоит решить в текущей и следующей пятилетках. Это касается как объема основных химических продуктов (табл. 2), так и различных производств, использующих химический передел.

В качестве первостепенных задач химизации можно рассматривать следующие: разработка и внедрение методов получения полимерных изделий из мономеров в одну стадию, решение про-

Таблица 2. Рост производства важнейших продуктов в XI пятилетке¹

Продукт	Единица измерения	1980 г.	1985 г.	Прирост за 1981—1985 гг., %
Нефть (включая газовый конденсат)	Млн. т	603	620—645	3—7
Газ	Млрд. куб. м	435	600—640	38—47
Уголь	Млн. т	716,4	770—800	7—12
Прокат черных металлов (готовый)	»	103	117—120	14—17
Минеральные удобрения в условных единицах	Млн. т	104	150—155	44—49
Синтетические смолы и пластические массы	»	3,6	6—6,25	65—72
Химические волокна	Тыс. т	1176	1600	36
Цемент	Млн. т	124	140—142	13—15

¹ Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981, с. 113.

блемы комплексного использования углей Канско-Ачинского бассейна и Хибинских апатитовых руд, изменение структуры производства лакокрасочных материалов с целью полного исключения природного сырья, разработка методов бескоксовой металлургии и эффективных процессов обессеривания твердых и жидких топлив, разработка методов применения микробиологических процессов добычи полезных ископаемых и способов борьбы с загрязнением окружающей среды, создание биологически разлагаемых пластмасс и широкое применение ферментов как катализаторов, создание новых производств с использованием аппаратов большой единичной мощности, а также принципиально новых технологических решений, связывающих дальнейшее увеличение объема продукции не с большими размерами аппарата, а с принципиально новыми явлениями и процессами.

Примером может служить нефтеперерабатывающая промышленность, в которой заводы первого поколения (мощностью до 3 млн. т) использовали упрощенную технологию перегонки сырья и крекинг. Заводы второго поколения мощностью 12—14 млн. т на основе традиционной технологии оказались неэффективными. Заводы третьего поколения мощностью до 20 млн. т используют увеличение не единичной мощности, а принцип новых технологических процессов, что обеспечивает значительно более широкий ассортимент целевых продуктов при одновременном снижении затрат энергии, труда, размеров территории и общезаводского хозяйства.

Перейдем к вопросу о роли химизации в решении глобальных проблем, к числу которых обычно относят проблемы продовольствия, сырья, энергии и состояния окружающей среды.

Продовольственная программа СССР определила стратегию и конкретные пути решения продовольственной проблемы в нашей стране. В Программе отведено большое место вопросам химизации сельского хозяйства. Особое место занимают минеральные удобрения и химические кормовые добавки, химические средства защиты растений и консерванты кормов.

К 1990 г. должно быть не только значительно увеличено производство минеральных удобрений (30—32 млн. т в пересчете на 100%-ное содержание питательных веществ), но и значительно повышено их качество за счет перехода к высококонцентрированным и сложным удобрениям, выпускаемым только в гранулированном или крупнокристаллическом виде. Разумеется, что химизация сельскохозяйственного производства приводит к эффективным результатам лишь в сочетании с высокой культурой обработки почвы. Существенное значение для увеличения пищевых ресурсов имеет замена сельскохозяйственного сырья синтетическими продуктами, получаемыми из минерального сырья, например из нефтепродуктов.

Современный уровень химической технологии, биотехнологии и микробиологии позволяет в промышленных масштабах получать из непищевого растительного сырья (отходы лесозаготовок и деревообработки, дикорастущие травы и кустарники) моносахариды, этиловый спирт, глицерин, кормовые дрожжи и белково-витаминные препараты. В настоящее время из соевого белка научились делать искусственные мясные продукты, а из растительного белка — молоко и сыр.

Очень важно решить вопрос, как сохранять продукты растительного и животного происхождения в течение длительного времени — возможно, с помощью процессов сублимационного обезвоживания и низкотемпературной обработки.

Следующая глобальная проблема связана с ограниченными ресурсами минерального сырья для промышленности. Разработка экономичных методов химического обогащения бедных руд и рециркуляция металлолома может сделать сырьевые ресурсы для производства многих металлов практически неограниченными. Например, в случае 50%-ной рециркуляции железа обеспеченность в нем возрастает с одного до трех веков. Разумеется, рециркуляция, как и извлечение металлов из бедных руд, связана с увеличением энергетических затрат.

Интерес к керамическим материалам, изготавливаемым непосредственно из глин, настолько возрос, что XXI в. иногда называют керамическим. Уже сейчас созданы керамические материалы с уникальными механическими, магнитными, электрическими или оптическими свойствами, удовлетворяющие самые разнообразные области народного хозяйства, и в этом смысле химизация помогает предотвратить сырьевой кризис.

Рост материального и культурного благосостояния в будущем может определять энергетика. За последний век потребление энергии в мире возросло в 20 раз, причем 20% энергоресурсов идет на

производство электроэнергии, 20% — на обеспечение транспорта, 30% — на отопление и технологические процессы в промышленности, не связанные с высокой температурой, и 30% расходуется в химических производствах и металлургии в виде теплоты. Учитывая ограниченные запасы природного топлива (уголь, нефть, газ), основные надежды в будущем возлагают на атомные электростанции, и особенно на управляемый термоядерный синтез (подробнее см. с. 80).

В ближайшее время можно ожидать интенсивного развития водородной энергетики, причем получение водорода в огромных количествах во всех случаях будет связано с химическим переделом (высокотемпературный электролиз воды, термохимические или радиохимические циклы). Сам водород будет служить как источником энергии, так и химическим сырьем в принципиально новых технологических процессах (например, прямое восстановление руд). Переход к атомной энергии позволит значительно шире использовать уголь, нефть и природный газ в качестве химического сырья. Значительные ресурсы экономии энергии связаны и с переходом от традиционных технологических процессов к энерготехнологическим.

Угрожающее ухудшение состояния окружающей среды привлекает всеобщее внимание, поскольку во многих районах мира нарушено природное равновесие. Возникла проблема истощения ресурсов пресной воды и недостатка чистого воздуха как следствия интенсивного развития промышленности, транспорта и перенаселения. Быстрое загрязнение окружающей среды и нарушение экологического равновесия превратились в глобальную проблему.

Современная химическая промышленность является серьезным источником загрязнения природной среды, особенно водоемов и воздушного бассейна, что вызвало у многих своеобразную хемию (враждебное отношение к химическим производствам и химическим продуктам). И это в известной степени обосновано, если иметь в виду недостаточно совершенное химическое производство. В настоящее время делается все возможное, чтобы создать безотходные химико-технологические процессы и производства, рассчитанные на комплексное безотходное использование сырья. Как не вспомнить здесь слова К. Маркса о том, что отходы — это сырье, не нашедшее пока потребителя.

Было бы абсолютно неверно думать, что только химия вносит вклад в загрязнение природной среды. Такие загрязнения создаются в огромных масштабах транспортом, тепловыми электростанциями, металлургической и горнодобывающей промышленностью.

Разумеется, что законодательство об охране природы в значительной мере способствует решению поставленной задачи. И в принципе возможно создание эффективных способов сохранения окружающей среды. В качестве таких мер можно привести упоминавшийся ранее переход от традиционного топлива к водородному, разработку высокоэффективных мембран для погло-

щения вредных примесей, создание биологически разлагаемых пластмасс, использование процессов фотохимического разложения воды с целью получения водорода, разработку биотехнологии добычи полезных ископаемых и мн. др.

Успехи химизации народного хозяйства нашей страны неразрывно связаны с усилиями других социалистических стран. Комплексная программа экономической интеграции стран СЭВ, реализуемая в настоящее время, основана на сотрудничестве социалистических стран и, в частности, в деле химизации сельского хозяйства, в производстве новых типов полимеров, каучуков, химических волокон. Постоянная комиссия СЭВ по химии дала предложения по специализации многих химических производств. СССР и ГДР создали совместно высокоавтоматизированный процесс производства полиэтилена высокого давления, который позволил увеличить вдвое производительность труда и снизить затраты энергии и сырья. По «Олефиновой программе» в СССР и в Венгрии уже сейчас производится свыше 250 тыс. т этилена и 130 тыс. т пропилена. Первый по газопроводу, а второй в цистернах поступают из Венгрии на химический комбинат в г. Калуше (СССР), а целевой продукт — поливинилхлорид — транспортируется в обратном направлении. Венгерские и советские специалисты разработали и внедрили в производство метод одноступенчатого гидрирования фенола для получения капролактама. Совместные усилия советских и болгарских химиков привели к созданию долговечных низкотемпературных катализаторов конверсии оксида углерода (II). Советские и чехословацкие специалисты создали высокоэффективные промышленные электролизеры с ртутным катодом для получения хлора и гидроксида натрия.

Польша и СССР сотрудничают в разработке процессов подземной выплавки серы. Примером плодотворного сотрудничества стран СЭВ может служить сооружение общих производственных мощностей: целлюлозного комбината в Усть-Илимске на Ангаре, асбестового комбината в Кiemбае, освоение Курской магнитной аномалии. Советский Союз вносит огромный вклад в химизацию социалистических стран, обеспечивая их нефтепродуктами и природным газом. Эта помощь сыграла решающую роль в период нефтяного кризиса.

С другой стороны, страны СЭВ внесли существенный вклад в развитие советской химической промышленности. ЧССР изготовила для нашей страны установки для производства аммиака, ПНР — оборудование серноокислотных заводов. В настоящее время международная специализация в рамках СЭВ охватывает многие тысячи химических изделий. Большого эффекта можно ожидать от реализации долгосрочной (до 1990 г.) программы кооперации и специализации химического производства социалистических стран.

Современную химию можно представить в виде огромного дерева, которое интенсивно развивается, обрастая все новыми ветвями. Даже простое перечисление всех химических ветвей с формулировками предмета их изучения заняло бы слишком много места. Поэтому ограничимся лишь некоторыми разделами и направлениями химической науки, которые имеют фундаментальное значение и открывают перспективы для развития народного хозяйства. Выбор этих разделов и направлений кажется нам не более произвольным, чем любых других.

РАЗВИТИЕ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Фундаментальные химические законы, открытые в прошлом столетии, не были по-настоящему осмыслены до появления квантовой химии. Развитие последней позволило раскрыть природу химической связи, механизмы взаимного влияния атомов и межмолекулярного взаимодействия. Электронные и квантовомеханические представления содействовали прогрессу в области синтеза новых химических соединений.

В основе всех химических превращений лежат физические процессы, связанные с изменением состояний электронных оболочек атомов, ионов, комплексов, молекул. Квантовая химия основывается на идеях и методах квантовой механики, которые в концентрированном виде выражаются уравнением Шредингера.

Решение этого уравнения, учитывающего как кинетическую энергию всех частиц, так и их попарные электростатические взаимодействия, позволяет получить полную энергию частицы и волновую функцию или вектор состояния. Эти параметры, в свою очередь, дают возможность рассчитать любое реальное свойство атомов, ионов или молекул.

В квантовой химии исследуют электронное строение атомов и молекул. Электронная конфигурация атомов и молекул определяет не только химические, но также оптические, электрофизические и даже механические свойства, причем носителями этих свойств являются валентные электроны. Например, твердость веществ обусловлена сопротивлением электронных облаков сжатию, а энергия, затрачиваемая на их деформацию, приводит к увеличению энергии электронов.

Методы квантовой механики позволяют рассчитать все физические константы, характеризующие свойства веществ, исходя из четырех фундаментальных величин: заряда e и массы m электрона, постоянной Планка h и массы ядер атомов, которые образуют соединение. При одинаковых условиях из одних и тех же частиц всегда образуется одно и то же вещество именно с такой, а не иной структурой, поскольку каждому состоянию электронной волновой функции отвечает строго определенная пространственная конфигурация. Атомы удерживаются в определенном порядке химическими связями — силами квантовомеханического взаимодействия. Причем при образовании любой комбинации атомов наиболее вероятной является та, которая соответствует минимуму энергии.

Для простых молекул, особенно для двух- и трехатомных, включающих атомы 1—3-го периодов, в настоящее время можно вычислять практически все свойства изолированных молекул: энергии различных состояний самой молекулы и ее ионов, энергии переходов, карты распределения электронной плотности, дипольные и магнитные моменты и многие другие свойства. Эта информация позволяет в результате рассчитать константы равновесия и состав равновесной смеси при заданной температуре даже в тех случаях, когда синтез самих соединений пока невозможен. На рисунке 1 дана схема так называемой нежесткой молекулы. Как показывают квантовомеханические расчеты, один из ее атомов может перемещаться в разные положения в соответствии с минимумами энергии состояния молекулы.

Для молекул, включающих атомы тяжелых элементов, электроны внутренних оболочек учитывают не явно, а с помощью эффективного потенциала электронов внешних валентных оболочек. Такие приближения не позволяют оценить полные энергии молекул, однако их часто бывает достаточно для определения энергий переходов между валентными уровнями, потенциалов ионизации и других характеристик.

Наибольшая точность расчетов, естественно, достигается для малых молекул. Например, энергия диссоциации молекул водорода в основном состоянии была оценена в конце 60-х гг. (В. Колос и Л. Волниевич) величиной $D_0^0 = 36117,8 \text{ см}^{-1}$ ($1 \text{ см}^{-1} =$

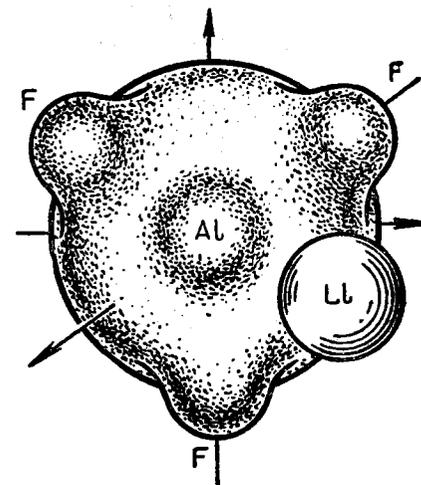


Рис. 1.

Схематическое представление потенциальной поверхности, по которой движется атом Li вокруг остова AlF_4 в жесткой молекуле $LiAlF_4$.

= 11,98 Дж/моль). Это значение было найдено экспериментально равным $36113 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$. Расхождение небольшое, но никакая корректировка расчетов дополнительным учетом эффектов и т. п. не привела к сближению расчетной и экспериментально измеренной величин. Однако измерения известного спектроскописта (в последующем лауреата Нобелевской премии) Г. Герцберга дали величину $36117,3 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Уникальное соответствие!

Что же нового наблюдается в развитии квантовой химии?

В годы зарождения этого раздела науки использовались приближенные полуэмпирические методы. Движение электронов в химических системах рассматривалось только при фиксированном положении ядер (адиабатическое приближение). Изучались молекулы самых легких элементов — водорода, гелия. Решение уравнения Шредингера даже в этом случае связано с трудоемкими расчетами. К тому же последующее определение основных физико-химических параметров молекул ввиду сложного характера связи параметров с волновой функцией представляет непростую задачу. Успехи вычислительной техники в последние десятилетия существенно повлияли на методы и направление квантово-химических исследований. Появилась возможность рассчитывать и качественно оценивать строение, физические свойства, спектры довольно крупных молекул (в составе которых примерно 30 электронов). Это особенно ценно для исследования нестабильных активных частиц и комплексов.

В настоящее время развивается квантовая теория движения ядер в системах при химических реакциях, при явлениях фото-возбуждения и распада веществ, становятся более разнообразными объекты квантовохимических исследований: от процессов в химических лазерах и электрической проводимости молекулярных кристаллов до сложных механизмов функционирования биологических систем.

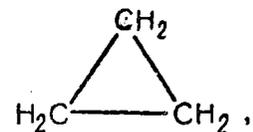
При более точных приближениях полную электронную волновую функцию представляют в виде линейной комбинации функций отдельных электронных конфигураций. Вероятность нахождения электрона в каждой точке пространства считается уже зависимой от положения остальных электронов.

Учет корреляции электронов существенно уточняет результаты квантовохимических расчетов, особенно для молекул с большим количеством электронов. Электронная корреляция очень существенна при близких расстояниях между молекулами, т. е. при их взаимодействии в ходе превращений.

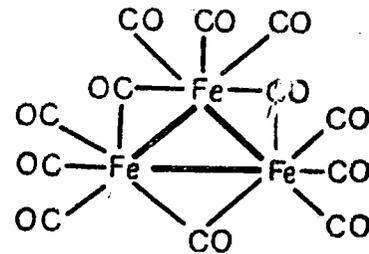
Особенное значение квантовохимические расчеты приобретают в тех случаях, когда современный эксперимент либо недоступен, либо слишком дорог. Например, для реакций в низкотемпературной плазме, в космическом пространстве, при многих нестабильных состояниях веществ, возникающих в плазме лазерного луча, такие расчеты могут дать знание вероятностей прохождения химической реакции по тому или иному пути.

Эти расчеты позволяют оценивать возможные или невозможные комбинации атомов, которые могут составить определенные молекулы. Например, метильный радикал CH_3 несет один электрон на граничной орбитали и сходен в этом смысле с остатком карбонила марганца $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Это сходство называется изоlobalным соответствием, из которого вытекает некоторое подобие и химических свойств. Остаток карбонила марганца и метильный радикал склонны к димеризации. Поэтому может считаться вероятным и образование их комплекса $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$, который пока не синтезирован.

Два фрагмента изоlobalны, если число, симметрия, свойства, положение в пространстве и энергия граничных орбиталей сходны. Например, метилен и карбонил железа сходны тем, что у обоих на граничных орбиталях по два неспаренных друг с другом электрона. Поэтому их триплетные частицы похожи по реакционной способности. Так, метилен образует тример, циклопропан:

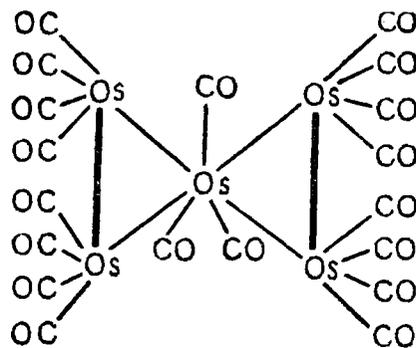


а тример карбонила железа — соответственно додекатикарбонил железа, молекула которого также содержит трехчленный цикл:

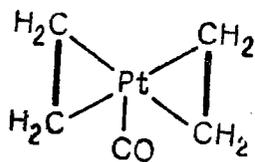


Здесь наряду с обычными присутствуют мостиковые лиганды CO, связанные одновременно с двумя атомами железа. Мостиковые лиганды характерны также для нестабильных ионов органических соединений.

Используя изоlobalное соответствие, можно находить аналоги молекул и комплексов, анализ которых позволяет обнаружить простоту в сложных структурах и поэтому помогает в поиске путей их синтеза. Например, карбонил осмия $\text{Os}(\text{CO})_{10}$ имеет весьма сложное строение (доказанное рентгеноструктурным анализом):



Однако, если сравнить это сложное строение с этиленовым комплексом платины, становится ясным их структурное сходство:



Квантовая химия может дать в будущем более рациональные для экспериментаторов и специалистов, занимающихся синтезом, способы описания молекул.

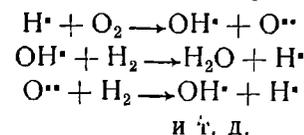
Химическая физика опирается на фундамент квантовой механики и изучает механизмы молекулярных столкновений, перераспределение энергии внутри молекул, а также связанные с внутримолекулярными физическими процессами кинетические химические эффекты. Основные понятия и представления химической физики стали формироваться в первой четверти XX в., когда было обнаружено, что при фотохимическом взаимодействии хлора и водорода на каждый поглощенный квант энергии света образуются не одна, а сотни тысяч молекул хлороводорода. Чтобы объяснить это явление, М. Боденштейн использовал понятие о радикалах — осколках молекул или несвязанных атомов, имеющих свободную валентность и обладающих реакционной способностью значительно большей, чем валентно насыщенные молекулы.

Молекула имеет четное число электронов. При реакции с радикалом получается конечный продукт, и наряду с этим образуется радикал, так как общее число электронов у двух вступивших в контакт частиц нечетное. Новый свободный радикал, соударясь с другой молекулой, образует электронейтральную молекулу продукта и соответственно еще один радикал и т. д., пока не встретятся два радикала с разной валентностью. Тогда цепочка превращений (цепная реакция) прерывается, происходит обрыв цепи.

Позднее Н. Н. Семенов доказал, что в таких цепных реакциях (радикал-молекула) на каждом этапе могут образовываться не один новый радикал, а несколько. Происходит разветвление реакции. Если условия ее протекания делают более вероятным такое разветвление, нежели обрыв цепи, то число радикалов и продуктов реакции нарастает по экспоненте, лавинообразно.

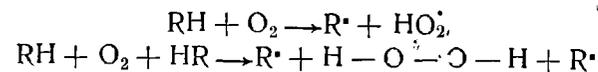
О том, что некоторые химические реакции не подчиняются открытым еще в прошлом веке кинетическим зависимостям, что даже в случае простейших реакций превращения идут сложным путем через промежуточные соединения, указывали еще Я. Вант-Гофф и С. Аррениус. Позднее оказалось, что для большинства реакций характерно образование активных промежуточных частиц — свободных атомов, ионов, радикалов, возбужденных молекул.

Например, при взаимодействии водорода и кислорода:

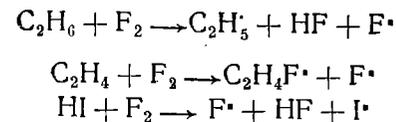


При этом концентрация свободных атомов и водорода быстро нарастает и превышает равновесную на шесть — восемь порядков (!).

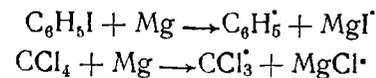
Таким образом, радикалы — это частицы с неспаренными электронами на внешних атомных или молекулярных орбиталях. Первичное образование радикалов происходит при разрыве химических связей за счет физического (температура, УФ-излучение, γ -кванты и др.) или химического (катализаторы) инициирования, а также в ходе некоторых химических реакций, например при окислении органических веществ:



При реакциях с фтором:



Радикалы образуются и при низких температурах, даже при температуре жидкого азота, например в реакциях с магнием:

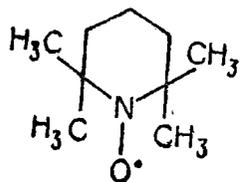


Получение радикалов при низких температурах в результате химических реакций перспективно, так как селективность превращений при низких температурах всегда выше (т. е. меньше вероят-

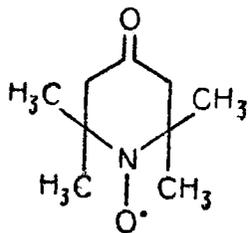
ность образования побочных продуктов), чем при высоких температурах. Поэтому возможно их эффективное использование для последующих стадий, например окисления, хлорирования или полимеризации.

Ранее считалось, что радикалы — промежуточные неустойчивые частицы. Еще в начале XX в. были изучены живущие достаточно долго радикалы ненасыщенных соединений. Однако в начале 60-х гг. О. Л. Лебедев и С. Н. Казарновский получили стабильные радикалы насыщенных соединений. Эти радикалы настолько устойчивы, что их можно выделить в виде самостоятельных веществ, которые реагируют даже без участия неспаренного электрона.

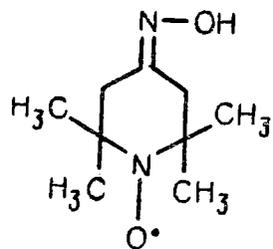
Сначала был выделен устойчивый радикал следующей структуры:



Затем:



И позднее (оксим):



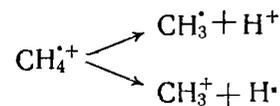
Эти и другие нитроксильные радикалы, которых теперь синтезировано несколько сот, устойчивы к действию кислот и щелочей, окислителей, растворимы во многих растворителях, не теряют своих парамагнитных свойств от -270° до $+250^{\circ}\text{C}$. Они уже применяются как вещества-индикаторы в геологии (вместо радиоактивных изотопов), для бесконтактных методов измерений (парамагнитного зондирования), при исследованиях белковых структур

под спиновых меток) и как замедлители осмоления при окислении стирола, а также в синтезе лекарственных препаратов, биологически активных соединений, светостабилизаторов пластмасс.

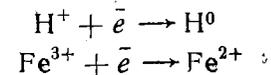
Рассмотрим пример пересмотра устоявшихся квантовохимических представлений, связанных с ролью электронов в актах ионизации и превращений веществ. Считалось, что при разрыве ковалентной связи возможны два исхода: либо один из неспаренных электронов переходит «во владение» какого-то из ядер — и образуется пара: катион и анион, либо каждому ядру «достается» по одному неспаренному электрону — и получаются или электронейтральные атомы, или радикалы.

Этот механизм основан на работах Г. Н. Льюиса (1916 г.) и десятилетия принимался за очевидный. Однако в последние годы было обнаружено, что активные промежуточные частицы — ионы и радикалы — связаны друг с другом быстрыми переходами электрона. При этом обмене ионы и радикалы образуют гибриды: ион-радикалы. Именно такой механизм наиболее типичен.

Конечно, ион-радикалы неустойчивы и распадаются на ионы и радикалы. Например, катион-радикал метана распадается по двум направлениям:



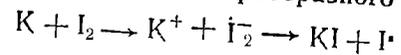
Нельюисовский подход к механизму реакций оказался очень продуктивным. Сейчас химия ион-радикалов бурно развивается. Факт образования ион-радикалов заставил иначе взглянуть на роль электрона, который во многих случаях является химическим реагентом — простейшим анионом — и участвует как полноправный партнер в реакциях восстановления:



Мощным источником электронов является катод в электрохимических процессах. При электрохимическом восстановлении метилртути в жидком аммиаке на катоде выделяется вещество, по составу отвечающее формуле CH_3Hg . Оно диамагнитно, но является хорошим проводником (органический «металл»). Структура его состоит из каркаса, образованного катионами CH_3Hg^+ , а суммарный заряд уравнивается электронами, принадлежащими всей решетке.

На химическое поведение электрона оказывают влияние и его волновые свойства. Согласно принципу неопределенности при данном фиксированном значении потенциальной энергии частицы ее кинетическая энергия не определена и может принимать сколь угодно большие значения. Многие реакции, связанные с переходом электронов, не подчиняются законам химической кинетики. Например, скорость таких реакций не зависит от температуры, для них

недействительно уравнение Аррениуса, в них преодолевается и высокий энергетический барьер. Электрон не взбирается на вершину потенциального холма, а как бы пробирается сквозь него по некоему туннелю («туннельный эффект»). Причем перенос электрона происходит до соударения частиц с расстояния, на порядок превышающего их размеры. Уже затем происходит электростатическое притяжение, например, образовавшихся катиона и анион-радикала, как в случае реакции паробразного калия и иода:



«Туннельный эффект» характерен не только для электрона, но и для протона. Для более тяжелых частиц возможность такого переноса резко уменьшается.

ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ СОВРЕМЕННОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Характерная особенность развития органической химии на современном этапе — ее проникновение в другие области знания, в том числе биологию, медицину, сельское хозяйство. Органический синтез жизненно важных ферментов и пептидов, исследование процессов передачи нервного импульса, регуляции обмена веществ в организмах, наконец синтез активных генов (1976—1978 гг.), кодирующих в свою очередь синтез инсулина и интерферона, наглядно иллюстрируют достижения органической химии последнего десятилетия.

В прошлые годы усилия специалистов были в основном сосредоточены на синтезе новых органических веществ и материалов, необходимых для практики. Причем преобладал метод проб и ошибок. Органическая химия в наши дни стала более точной наукой, базирующейся на закономерностях, связывающих свойства веществ с их химическим составом, пространственной структурой, природой химической связи. Развитие стереохимии сделало реальной постановку задачи синтеза веществ с заранее заданным строением, а значит и с заданными свойствами. Совершенствование структурных представлений является, пожалуй, важнейшей тенденцией теоретической химии.

Все многообразие химических соединений, природных минералов, изобилие органических соединений живой материи обусловлено возможностью достаточно стабильного расположения атомов огромным числом способов, зависящих от пространственной конфигурации электронных орбит и отражающих симметрию поля сил между ядром и электронами. Силы квантомеханического взаимодействия — межатомные химические связи — удерживают атомы в определенном порядке, что и определяет структуру вещества. Ионная связь обусловлена электростатическими силами между противоположно заряженными частицами. Ковалентная связь —

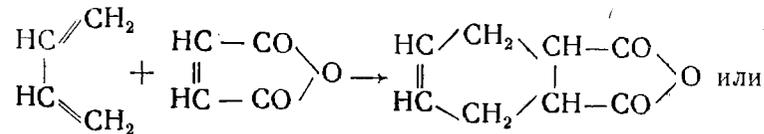
результат совместного владения электронами двумя атомами. При металлической связи каждый атом связан с несколькими соседними атомами; связывающие электроны относительно свободно перемещаются по всей массе материала. Все эти виды химической связи обуславливают специфические структуры химических соединений.

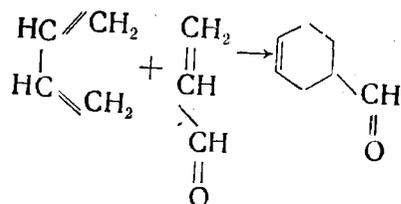
Специфика структур определяется, кроме межатомных расстояний, валентных и торзионных углов, также и плотностью упаковки, которая особенно влияет на свойства больших органических молекул, полимеров, ферментов. Для всего живого принципиально важно, что высокомолекулярные вещества в организмах имеют регулярную структуру, сложность которой не уступает сложности аморфных, а правильность — правильности кристаллических структур. Феномен наследственности обязан точному воспроизведению специфических белковых структур по матрицам соответствующего генного набора.

Эффективные методы исследования: масс-спектрокопия, рентгено- и электронография, ЯМР, инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия в совокупности с квантомеханическими расчетами, выполняемыми с помощью мощных ЭВМ, составляют современный конформационный анализ, направленный на расшифровку строения молекул. Растущая эффективность структурных исследований позволяет достичь впечатляющих успехов в синтезе новых химических соединений. Это характерно для тонкого органического синтеза, для основной химии, биохимии и для всех других «ветвей» органической химии.

Тонкий органический синтез (ТОС) — это огромное число химических соединений: лекарственных препаратов, красителей, химических добавок, пестицидов, ПАВ, специальных полимерных материалов, синтетических ферментов и т. д. К тому же, как правило, получение каждого продукта ТОС — сложный многостадийный процесс. Именно тонкие превращения в большинстве технологических процессов, большое количество переходов в продвижении к целевому веществу характеризуют специфику этой подотрасли органической химии, а не масштабы производств.

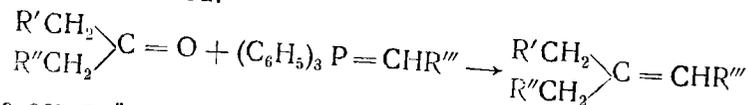
Прогресс в промышленности органического синтеза в значительной степени зависит от разработки новых реакций. Часто принципиально новая реакция создает новую эпоху в органической химии. Например, в 1928 г. была открыта реакция диенового синтеза (О. Дильс и К. Альдер), состоящая в присоединении веществ, содержащих двойную или тройную связь (диенофилов) в 1,4-положении к сопряженным диеновым системам с образованием шестичленных циклов:





Эта реакция стала основой процессов получения многих новых синтетических веществ от самых различных циклических соединений до сложных полициклических систем, например стероидных и далее гетероциклических систем.

Реакция Виттига:



стала основой нового метода синтеза олефинов, с помощью которого получено большое число сложных аналогов природных соединений. Развитию этого метода синтеза способствовала разработка реагентов, иммобилизованных на полимерных носителях. При этом второй реагент находится в растворе. Реакция протекает таким образом, что продукт остается на полимере и легко отделяется фильтрованием и промывкой от избытка второго реагента и побочных продуктов. Затем конечный продукт отщепляют от полимерной матрицы и подвергают очистке. Это позволяет проводить многостадийные и трудоемкие синтезы без сложной очистки на промежуточных стадиях. Особенно успешно этот метод применяется для синтеза пептидов и белков.

Весьма эффективен метод иммобилизации ферментов на нерастворимом носителе. Фермент выделяют из природного источника, очищают, фиксируют на неорганическом или полимерном носителе с помощью привязки ковалентной связью или путем адсорбции. Раствор вещества пропускают через колонку, заполненную таким иммобилизованным ферментом. На выходе из колонки продукт отделяют обычными методами. Таким образом можно осуществлять многостадийные процессы, пропуская раствор последовательно через несколько колонок с разными ферментами.

Новым этапом в развитии ТОС явилось использование так называемого межфазного катализа, когда в реакционную смесь добавляют специальные вещества — катализаторы межфазного переноса (аммониевые, фосфониевые соли, краун-эфиры). Эти вещества способствуют переносу, например, анионов из водной или твердой фазы в органическую фазу, где они вступают в реакцию. Число реакций, для которых межфазные катализаторы эффективны, весьма велико и включает практически все реакции с участием карбанионов (реакции Кляйзена, Михаэля, Виттига, Хорнера и др. С-алкилирования, присоединения и др.). Перспективно применение межфазного катализа в реакциях окисления, когда органическое вещество нерастворимо в воде, а окислитель — в ор-

ганическом растворителе. Например, нерастворимый в бензоле перманганат калия при добавлении небольших количеств краун-эфира дает так называемый малиновый бензол, который содержит ион MnO_4^- , служащий сильным окислителем.

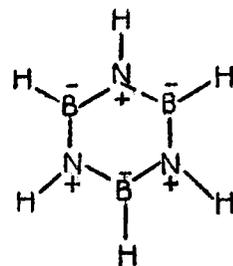
В современных методах органического синтеза ныне успешно используется планирование сложных многостадийных процессов. Как правило, переход от исходных к целевым продуктам сложного состава и структуры может быть осуществлен разными путями, среди которых есть более или менее рациональные. По мере усложнения синтезируемых соединений формируются определенные методические принципы выбора наиболее эффективной схемы.

Обычно сложную структуру целевого вещества разделяют на фрагменты и затем на относительно простые «кирпичики», из которых и начинают проектировать схему синтеза, идя в обратном направлении — от простого к сложному («ретросинтетический анализ»). В будущем для этой цели реально использовать ЭВМ.

Нельзя обойти обширную химию элементоорганических соединений. Например, известно уже более десятка тысяч только органических соединений бора, многие из которых эффективно используются в органическом синтезе как реагенты, как промежуточные вещества при построении органических молекул различной сложности. Некоторые борорганические соединения выпускаются химической промышленностью как продукты (эфиры борной кислоты).

Борорганические соединения применяются для алкилирования, арилирования, введения функциональных групп генераций радикалов, для асимметрического синтеза.

Интересно, что уже в 1926 г. было получено необычное соединение боразол — структурный аналог бензола:



Боразол удивительно похож на бензол не только по своей структуре, но и по свойствам: бесцветная жидкость с запахом ароматического соединения, кипит при 55 °С, горит, растворяет жиры и другие органические соединения.

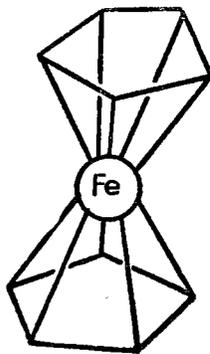
В 1963 г. был синтезирован карборан, а затем и его аналоги — очень прочные соединения, стойкие к сильным окислителям и кислотам, к нагреву вплоть до 600 °С.

Органические соединения кремния — силиконы нашли уже широкое применение в народном хозяйстве. Силиконовый каучук с

рекордными свойствами (работоспособен от -60 до $+200^\circ\text{C}$), силиконовые масла — жидкие термически стойкие теплоносители, силиконовые смазочные материалы и др.

Фосфорорганические соединения — это и пестициды, и боевые отравляющие вещества, и лекарства, эффективные при лечении глаукомы и злокачественных опухолей.

Фторорганические соединения, например тефлон, один из самых термостойких полимеров (до 400°C). Обширен класс металлорганических соединений. В 1951 г. был синтезирован ферроцен — интереснейшее вещество, у которого атом железа зажат между двумя пятичленными циклопентадиенильными кольцами:



До открытия ферроцена считалось, что связь углерод — металл неустойчива, но ферроцен — стойкое вещество, в нем атом железа связан не с одним атомом углерода, а со всеми десятью. Железо в ферроцене сохраняет многие свои свойства: легко окисляется и восстанавливается. А вот циклопентадиен потерял способность вступать в реакцию присоединения по двойным связям, зато появилась склонность к реакциям замещения водорода, характерным для ароматических соединений, и эта склонность выражена даже сильнее, чем у бензола.

Металлорганические соединения непереходных металлов — щелочных, цинка, магния, алюминия и др. — были синтезированы и исследовались уже многие годы. Например, магнийорганические соединения открыты еще в 1900 г. (реактив Гриньяра). С открытием ферроцена, с началом развития химии производных переходных элементов металлорганическая химия обрела второе дыхание. Элементоорганические соединения образуют как бы переходный мостик между органическими и неорганическими соединениями.

Из крупнотоннажных «ветвей» органической химии стоит выделить химию метанола, которая развивается, пожалуй, быстрее других. Ежегодный прирост производства метанола в мире составляет 15% (!). Еще в начале 70-х гг. метанол рассматривался как продукт ограниченного применения. Из него делали формальдегид, диметилтерефталат, метиламин и некоторые другие про-

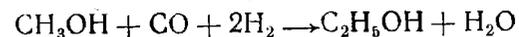
дукты. А теперь? Разработаны процессы получения из метанола таких крупнотоннажных продуктов, как бензин, легкие фракции дизельного топлива, уксусная кислота и уксусный альдегид, олефины, этилен и пропилен, этиленгликоль, винилацетат, этилбензол и стирол. Метанол стал сырьем для пищевых продуктов и в настоящее время выдвигается в число важнейших продуктов химической промышленности ближайшего будущего.

Ожидается, что к 2000 г. только в США будет произведено более 150 млн. т. метанола.

Метанол получают из синтез-газа, содержащего оксид углерода (II) и водород. Синтез-газ в свою очередь может быть получен в процессе газификации угля. Реакция получения метанола на первый взгляд элементарна: $2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, проходит на катализаторе — смеси оксидов цинка и хрома, а теперь все более на основе оксида меди (II). Запатентованы еще сотни катализаторов.

Исследования, проведенные в Институте нефтехимического синтеза АН СССР, показали, что реакция идет иначе: $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Но почему же метанол все же получают из синтез-газа, в котором преобладают оксид углерода (II) и водород? Дело в том, что в синтез-газе всегда присутствует примесь (~5%) оксида углерода (IV) и пары воды, что достаточно для начала реакции. На катализаторах синтеза метанола оксид углерода (II) окислялся до оксида углерода (IV) за счет кислорода водяного пара, без которого процесс «не шел».

Метанол, а также синтез-газ могут быть использованы для получения органических соединений практически любых классов. Некоторые из таких процессов уже технологически освоены. Для других реакций ведется поиск рентабельных катализаторов. Например, производство этилена из метанола пока нерентабельно: селективность по углероду только 40%. Если же будет найден катализатор с селективностью хотя бы 60%, то процесс станет рентабельным. А вот получить из метанола этиловый спирт уже можно (на кобальтовом катализаторе):



Переход химической промышленности на новое базовое вещество — метанол — и на основное сырье — уголь — возможен, если будут найдены эффективные катализаторы. Вот некоторые новые модификации катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 , испытанные в лаборатории, которые ждут промышленной апробации:

1. Модифицированные Fe- и Co-катализаторы, включая промотированные оксидами металлов IV, VI, VIII групп.
2. Co- и Fe-содержащие, осажденные или пропитанные катализаторы на основе цеолитов.
3. Двухкомпонентные системы, представляющие модифицированные катализаторы синтеза метанола в смеси с цеолитовыми компонентами.

4. Нанесенные на носители карбонильные комплексы металлов VIII группы с включением в их состав катионов K^+ , Na^+ и др.

5. Ru- и Rh-содержащие системы.

При использовании разных каталитических систем, изменяя параметры технологического режима, можно изменять селективность процессов в сторону образования более легких либо более тяжелых углеводородов. Испытаны десятки тысяч различных каталитических систем, причем поиск ведется не только самих катализаторов, но и технологии их использования, режимов работы, конструкций реакторов, от которых зависит стабильность, долговечность и другие важные технологические показатели.

Всезрастающее значение приобретает химия полимеров. Полимеры — химические соединения с большой молекулярной массой: от нескольких тысяч до многих миллионов единиц. Большинство таких макромолекул состоят из повторяющихся группировок, звеньев, например целлюлоза, поливинилхлорид, полиакриламид, а также полимеры живых организмов: белки, нуклеиновые кислоты. Если выделить вещества с молекулами из таких отдельных группировок или фрагментов, полностью сохранив их строение, то будут утеряны почти все полезные свойства полимеров. Именно способность макромолекул приобретать в процессе увеличения, роста полимерной цепи или объемной пространственной структуры особые качества выделила науку о полимерах в самостоятельную ветвь органической химии. Полимеры, пожалуй, наиболее многочисленный класс химических соединений, исчисляемый миллионами. Это и природные высокомолекулярные соединения и синтетические: каучуки, химические волокна, лаки, краски, иониты, клеи и, конечно, пластмассы.

Химия полимеров включает комплекс представлений о путях синтеза высокомолекулярных соединений, их свойствах и превращениях, а также о свойствах тел, построенных из макромолекул. Для современного этапа развития химии полимеров характерно углубленное изучение механизмов превращений не только при синтезе высокомолекулярных соединений, т. е. собственно процессов полимеризации, но и процессов деградации, разрушения полимеров. Последнее также важно по двум причинам. Во-первых, зная механизм и особенности протекания процессов деградации полимеров, можно найти пути торможения этих превращений, когда они нежелательны, чтобы продлить жизнь конструкционным элементам и полезным изделиям из полимеров, защитить их от преждевременного разрушения. Например, можно ввести в их структуру специальные ингибиторы старения. Во-вторых, когда, наоборот, разрушение полимеров желательно. Ведь по мере насыщения окружения человека полимерами все более остро встает вопрос: а как оградить от них окружающую среду? Было бы неплохо, чтобы выброшенные полиэтиленовые пакеты, бытовые предметы как можно быстрее разлагались, превращаясь в безобидные для природы вещества.

По строению макромолекулы полимеры могут иметь линейную

структуру, когда фрагменты или молекулы соединяются в цепочку. Например, натуральный каучук имеет линейную структуру молекул. Цепи могут быть и более или менее разветвленными, например природный амилопектин и синтетический полиэтилен. А вот для эпоксидных смол характерна структура трехмерных пространственных сеток. Естественно, что пространственное строение макромолекул имеет существенное, а иногда и решающее значение для свойств изготавливаемых из них материалов. Например, чтобы превратить линейный полимер из растворимого в полностью нерастворимый, достаточно образовать в каждой огромной макромолекуле всего одну или две поперечные связи. Открытия молекулярной биологии еще ярче подчеркивают значение структуры макромолекул, которая определяет их свойства. Например, топология ДНК существенна для наследственных факторов.

Успехи химии полимеров можно проиллюстрировать на примере синтезов новых полимерных материалов внутренних протезов для человека, позволяющих создать не отторгаемые иммунной защитой (это же не чужеродные белки!) сердечные клапаны, отрезки кровеносных сосудов, например, из чистейшего полидиметилсилоксана, особо чистого кремнийорганического каучука или тефлона, а также эффективные полимерные клеи для соединения протезов с костью (костные цементы).

Уникальный комплекс биомеханических свойств природной ткани организма может быть смоделирован в протезе на основе многокомпонентных, композитных полимерных материалов, когда эластичный композит укрепляется арматурой — сложным каркасом усиливающих волокон. Благодаря использованию полимерных материалов для внутреннего протезирования уже спасены сотни тысяч больных.

Новейшие исследования (после 1974 г.) показали, что первый полимерный материал с высокой электрической проводимостью ($8000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) был получен почти три столетия назад. Это «золото алхимиков», продукт золотистого цвета, не имеющий ничего общего с золотом, кроме цвета; его состав: $\text{Hg}_{2,86} \text{AsF}_6$. Ртуть образует полимерные цепочки, причем расстояние между атомами Hg в них составляет 0,264 нм, т. е. меньше, чем в металлической ртути (0,3 нм).

Конечно, это полимер неорганический. Большинство органических полимеров — диэлектрики. Отдельные частицы в их структуре связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса, которые не могут оторвать электроны от молекул. Интенсивный поиск электропроводных полимеров в последние годы увенчался успехом. Было выявлено, что получить высокую электрическую проводимость можно, создав плотные регулярные структуры, в которых молекулы, содержащие неспаренные электроны, располагаются близко и электронные орбитали перекрываются. Причем доноры электронов должны быть отделены от акцепторов. В 1977 г. и в последующие годы на основе ацетилена, бензола, пиррола, тиофена были полу-

чены органические полимеры, имеющие металлоподобную проводимость.

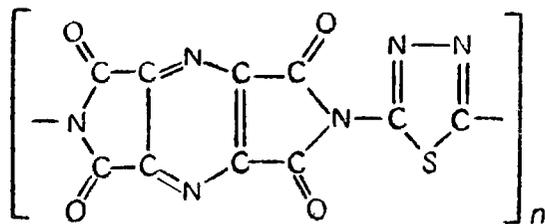
Например, если пленку полиацетилена обработать пентафтористым мышьяком, иодом, бромом или галогенидом натрия, то ее проводимость возрастает с $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (диэлектрик) до $500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (проводник). Проводящие пленки из полиацетилена можно наносить на проводники и диэлектрики, придавая им новые свойства, в том числе антикоррозионные.

Синтезированы даже органические «металлы». Причем сверхпроводимость у них наблюдается при более высокой температуре, чем у истинных металлов.

Вряд ли необходимо доказывать актуальность повышения термостойкости полимерных материалов. Они используются не только в авиации и космической технике, но и в сельском хозяйстве, электротехнике, автомобилестроении и для бытовых нужд.

Термостойкость, естественно, связана с прочностью химических связей. Еще в 30-х гг. текущего столетия К. А. Андрианов показал, что связь Si—O более прочная, чем C—C (соответственно 444 и 347 кДж/моль). Получение кремнийорганических полимеров началось с 1943 г. Некоторые из новых кремнийорганических материалов сохраняют работоспособность при 400° и даже 500°C . Это было достигнуто путем усложнения структуры полимера. При повышении температуры атомы колеблются все интенсивнее. Даже если они вырываются из своей ячейки, влияние соседей не позволяет им уйти далеко, и прежняя структура может восстановиться.

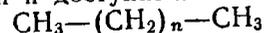
Изучение механизма термодеструкции полимеров показало, что этот процесс многостадийный, имеет цепной характер, причем роль инициатора играет атомный водород. Это подсказало путь дальнейшего повышения термостойкости полимерных материалов: был синтезирован полимер, не содержащий водорода:



Этот полимер выдерживает нагревание до температуры в 600°C ! Но самый термостойкий на сегодняшний день полимер («черный орлон») — карбонизированный полиакрилонитрил способен выдерживать без разрушения нагревание до температуры 1000°C . Вот что дало «изгнание» из полимерных структур водорода!

Каковы же перспективы? Известно, что некоторые ионные связи имеют энергию связи более 461 кДж/моль, а полимеры с такими связями пока еще не синтезированы. Некоторые, уже полученные термостойкие полимеры, например с карборановыми или ферроценовыми группировками, оказались очень дорогими. Поиск

новых термостойких полимерных материалов продолжается. Самый распространенный и доступный — полиэтилен:



Трудно представить нашу жизнь без полиэтилена, настолько он широко распространен. Полиэтилен был синтезирован случайно 50 лет назад. Ныне его получают из этилена: $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$.

Различают полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и полиэтилен, получаемый с помощью металлоорганических катализаторов при низком давлении (ПЭНД). ПЭВД имеет более разветвленную структуру. Поэтому имеет меньшую плотность, чем ПЭНД, хорошо растягивается в пленку. Менее пластичный, более прочный ПЭНД идет на трубы, изделия, заменяющие металлические.

В 1978 г. разработан новый процесс получения полиэтилена. Это газофазный процесс полимеризации этилена в кипящем слое частиц твердого катализатора. Продукт получается в виде гранул размером 0,5—1 мм и может без промежуточных операций (промывки, сушки, плавления — 30% затрат) отправляться на переработку в литьевых и экструзионных машинах. Новый продукт в 2 раза прочнее, чем ПЭНД, что дает большую экономию материалов. В этом процессе получается сополимер этилена с α -бутеном, по структуре похожий на ПЭНД, но более стойкий к растрескиванию и более морозостойкий. Его назвали линейным полиэтиленом низкой плотности (ЛПЭНП).

Интересно, что первые 0,5 млн. т ПЭВД было произведено немногим более чем за 20 лет. Первые 0,5 млн. т ПЭНД — за 10 лет. А ЛПЭНП — за 4 года, несмотря на определенную насыщенность пластмассами международного рынка.

Появился и ультравысокомолекулярный полиэтилен. Уже есть универсальные установки, которые могут выпускать полиэтилены с самой разной структурой. Будущее готовит нам новые сюрпризы, и все большее значение в нашей жизни будут иметь полимеры.

Биохимия изучает химический состав веществ, содержащихся в живых организмах, их структуру, свойства, места локализации, пути образования и превращения. Основные задачи биохимии — исследование обмена веществ (метаболизма) и регуляции энергетических процессов в клетке (биоэнергетика), изучение природы действия ферментов (энзимология), анализ биохимических закономерностей в ходе эволюции живых организмов.

Из огромного числа объектов изучения этой «ветви» органической химии можно выделить углеводы.

Углеводы, так же как и белки, играют значительную роль как в структуре и жизнедеятельности всех без исключения живых организмов на земле, так и в практической деятельности человека. Энергетика живой клетки — молекулы моносахаридов. Хрусталик глаза — почти чистый полисахарид. Полисахариды обеспечивают и иммунную реакцию высшего организма на болезнетворные микроорганизмы, а значение целлюлозы в производстве и быту известно всем. Да и по массе среди всех органических соединений на земле большая часть приходится на долю углеводов.

Химия углеводов отличается большой сложностью по ряду причин:

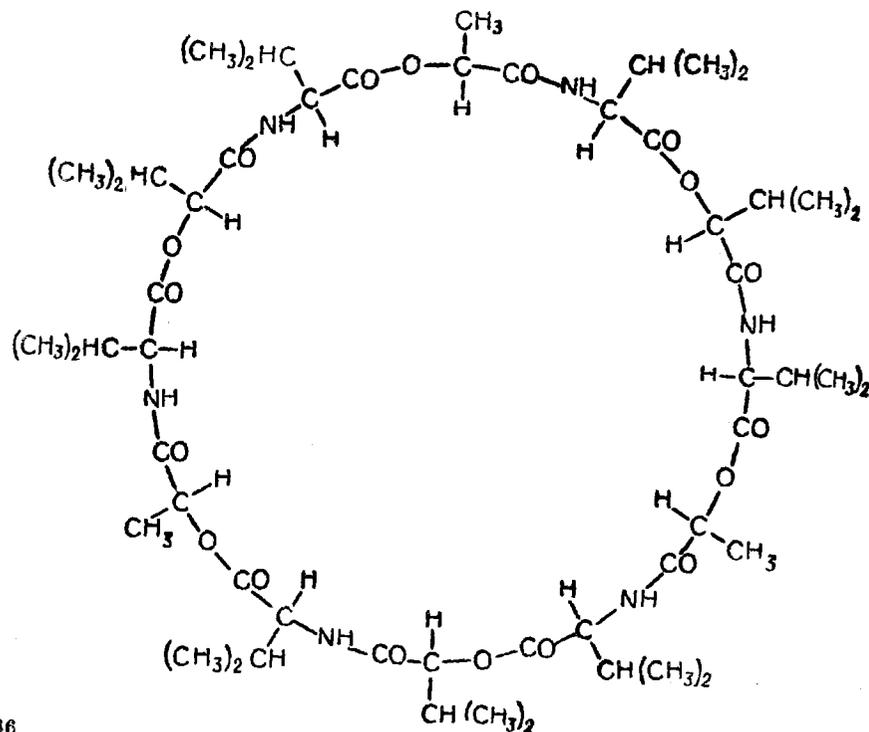
1. Огромная (на фоне других классов соединений) концентрация асимметрических центров в углеводных молекулах.

2. Уникальная полифункциональность углеводов, причем все многообразие свойств и биологических функций связано с тонкими стереохимическими различиями их структуры.

3. Уникальные структурные особенности — разветвленность цепей и множественность типов межмономерных связей, что обеспечивает гигантское разнообразие полисахаридов.

Биоорганическая химия изучает связь между строением органических веществ и их биологическими функциями. Интенсивно изучаются вещества белково-пептидной природы, с помощью которых осуществляются основные функции живой клетки, обеспечиваются транспортные, защитные, регуляторные, воспринимающие и многие другие функции организма. К ним относятся разнообразные ферменты, гормоны, антибиотики, токсины и антитоксины, нейротропные вещества, иммунодепрессанты и иммуностимуляторы.

Структура этих веществ весьма сложна, однако интенсивные исследования позволили выявить подробное строение как природных пептидов, так и синтетических. Например, макроциклический депсипептид, ответственный за перенос ионов через биомембраны, валиномицин, имеет следующее строение:



Новое значение приобрели липиды, которые ранее считались энергетическим резервом клеток. Теперь стала ясна их роль как строительных элементов биологических мембран в передаче нервного импульса, восприятия раздражения и взаимодействия между клетками.

Биоорганическая химия нуклеиновых кислот связана с их ведущей ролью в хранении и передаче наследственной информации, в сложной системе регуляции процессов жизнедеятельности.

Молекулярная биология имеет историю не менее захватывающую, чем талантливо написанный детектив.

Тайны наследственности уже давно увлекали многие умы. Наследственность — уникальное свойство живых организмов.

Вот основные вехи на пути познания этих тайн.

1865 г. В трудах Брюннского общества естествоиспытателей напечатана статья священника местного августинского монастыря Грегора Менделя «Опыты с растительными гибридами», где сформулированы первые законы: преобладания в потомстве доминантного признака, расщепления признаков во втором поколении, фактически открыты дискретные единицы, управляющие наследственностью, позднее названные генами.

1868 г. Фридрих Мишер в Германии выделяет из гнойных клеток нуклеин, обнаруживает его кислые свойства, содержащие, помимо углерода, водорода и кислорода, также азот и фосфор.

1879 г. А. Коссель в той же лаборатории, что и Ф. Мишер, обнаружил составные части нуклеиновых кислот: фосфорная кислота, пуриновые и пиридиноновые основания сахара.

20-е гг. XX в. Левин в США окончательно устанавливает два вида нуклеиновых кислот ДНК и РНК.

40-е гг. XX в. Найдены методы разделения и количественного определения ДНК и РНК и показано, что и в растениях и в животных содержатся одни и те же ДНК и РНК.

1944 г. Американец О. Эвери доказывает, что наследование признаков происходит только через ДНК.

1953 г. Биолог Джеймс Уотсон и физик Франсис Крик (США) расшифровали структуру ДНК — знаменитую двойную спираль, где строго закономерно чередуются различные аминокислоты.

1954 г. Физик-теоретик Г. Гамов (США) доказал, что все белки живых клеток состоят из двадцати двух аминокислот и этот набор универсален для всего живого.

1954—1967 гг. Получены ответы на основные вопросы молекулярной биологии. Например, доказано, что на спирали ДНК располагаются участки — гены, состоящие только из четырех аминокислот, образующих сотни нуклеотидов.

1961 г. Биохимический конгресс в Москве. М. У. Ниренберг (США) сообщает о начале расшифровки генетического кода.

1965 г. Х. Г. Корана (США) синтезирует короткие фрагменты РНК с заданной последовательностью.

1967 г. Расшифровка генетического кода завершена. Доказано, что он универсален для всего живого.

1970 г. Г. Темным (США) открыта ревертаза — фермент, синтезирующий ДНК и позднее еще целые классы ферментов, работающих на ДНК, и в том числе рестриктазы, «узнающие» последовательности нуклеотидов в ДНК, и топоизомеразы, ответственные за топохимические свойства ДНК.

1975 г. Чрезвычайный съезд специалистов по молекулярной биологии по призыву группы специалистов США во главе с Полом Бергом наложил запрет на работы по генной инженерии.

1976 г. Запрет на эти работы снят, но приняты рекомендации — «кодекс поведения» для специалистов по генной инженерии.

Ядром **генетической инженерии** являются методы выделения и синтеза генов, их идентификации, создание работающих генетических структур и, по сути дела, новых организмов. Генетическая инженерия быстро развилась в прикладную отрасль биологии со своей индустрией, производящей различные фармацевтические препараты: инсулин, необходимый больным сахарным диабетом, интерферон, обладающий антивирусным действием, полипептидные гормоны и др.

НОВОЕ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

В настоящее время более ста элементов периодической системы Д. И. Менделеева используются в производственной сфере.

Большое внимание уделяется синтезу веществ и материалов с рекордными свойствами. На основе нитрида бора создан и выпускается промышленностью сверхтвердый материал — боразон. По твердости он мало уступает алмазу, но по теплостойкости значительно его превосходит, не теряет своих режущих свойств при температурах, при которых алмаз сгорает. Это качество позволяет использовать боразон с большой экономической эффективностью, например в металлообработке и при бурении скважин.

Важную роль во многих областях новой и новейшей техники играют вещества особой чистоты. За последние 30 лет удалось понизить суммарное содержание примесей в наиболее чистых веществах на 2—3 порядка, а отдельных примесей — на 5—6 порядков. При уменьшении содержания так называемых лимитирующих примесей до уровня 10^{-6} — $10^{-7}\%$ у многих веществ, получивших название особо чистых, наблюдается резкое изменение ядерных или электрофизических характеристик, появление ранее не присущих веществ свойствам. Особо чистое вещество можно рассматривать как материал, обладающий новыми, уникальными свойствами.

Синтез особо чистых веществ стимулируется требованиями техники. Атомная промышленность в свое время поставила задачу создания материалов, содержащих не более тысячной доли нежелательных примесей. Электронная техника повысила эти требования до миллионных долей. Техника передачи информации с помощью волоконной оптики потребовала стекла с содержанием железа и воды не выше миллиардных долей.

Можно выделить несколько основных тенденций развития неорганической химии в последний период:

1. Все больший интерес привлекают соединения неметаллических элементов: бора, фосфора, серы, галогенов, ксенона и криптона.

2. Потребности техники, в новых материалах с рекордными свойствами, например твердости, тугоплавкости, магнитными и электрическими характеристиками и т. п., стимулируют быстрое развитие химии твердого тела.

3. Наблюдается бурный рост структурных исследований, что обеспечивается массовым распространением высокоэффективных и автоматизированных приборных комплексов, для рентгеноструктурного анализа, оптической и радиоспектроскопии, рентгеноэлектронной спектроскопии, гамма-резонансной спектроскопии и др.

4. Появилась и стала быстро развиваться бионеорганическая химия, изучающая металлоферменты, металлопротеины, комплексы с ДНК и др.

5. Все шире используются ЭВМ для оптимизации путей многостадийного сложного синтеза.

Очевидно, конечная цель этого развития — новые высокоэффективные вещества и материалы, методы синтеза которых могут обеспечить новые фундаментальные знания. Вот некоторые новые направления в неорганической химии.

Кластерные соединения. Классическая химия ранее имела дело, как правило, с соединениями, где центральный ион, например металл, окружен лигандами (ионами, комплексами). В поле зрения исследователей теперь появляются соединения, имеющие несколько атомов металла, скоординированных в пространстве в группу определенной геометрической конфигурации. Такой остов из атомов металлов, образующих металлоцепи, металлоциклы, металлополиэдры и металлокаркасы, может иметь разную степень сложности и называется кластером (рис. 2, 3). Кластерные молекулы могут состоять из трех и более атомов металла (до нескольких десятков и даже сотен) и определенного количества лигандов (группа CO, C_4H_9 , а также NO и др.).

Большие кластерные молекулы приближаются по размерам к коллоидным частицам. Уже синтезированы тысячи новых кластерных соединений, в том числе с цепной и циклической структурой.

Создаются методы целенаправленного синтеза кластерных соединений. Выявлено, что для каждого элемента периодической системы могут быть получены молекулярные соединения, содержащие остов в виде цепей, циклов, каркасов или полиэдров, образованных данным элементом.

Кластеры обладают особенностями электронного строения, которые не описываются известными схемами. Часто теряет смысл понятие валентности атомов, например, для кластеров с атомами углерода внутри полиэдров. Обычный подход требует приписать углероду валентности 5,6 и даже более. Для описания электронного строения кластеров известны квантовомеханические методы

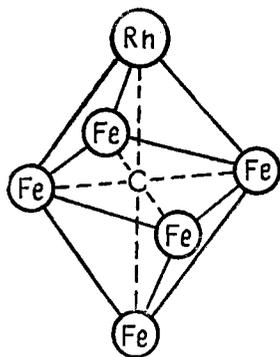


Рис. 2.

Строение остова кластера $[(C_2H_5)_4N]^+ \times [Fe_5RhC(CO)_{16}]^-$. (СО-лиганды на схеме для простоты опущены).

расчета параметров сложных молекул оказались непригодными.

Характер координации лигандов на нескольких металлических центрах и их реакционная способность могут существенно отличаться от того, что известно из химии многоядерных комплексов металлов. Это позволяет провести на кластерах такие реакции, осуществить которые ранее не удавалось.

Прикладное значение исследований кластерных соединений связывается с гомогенным и гетерогенным катализом (включая биокатализаторы) и новыми сверхпроводящими материалами.

Много нового выяснено и в вопросах синтеза соединений внедрения. При образовании химического соединения из более простых веществ последние не обязательно полностью разрушаются как

структурные индивидуальности. Иногда структура одного из веществ при реакции сохраняется, а частицы другого реагента в нее внедряются.

Например, кристаллические решетки металлов, несмотря на плотную упаковку атомов, имеют тетраэдрические и октаэдрические пустоты. Если такой материал контактирует с веществом, содержащим атомы небольшого размера: кислород, бор, азот, углерод, водород, то последние могут внедряться в эти пустоты. Образуются специфические химические соединения внедрения — гидриды, нитриды, карбиды, бориды или некоторые низшие оксиды. Заполнение пустот, как правило, бывает неполное, и поэтому соединения внедрения имеют переменный состав.

Металлический палладий поглощает водород (до 850 объемов на один объем палладия) и набухает, увеличивается в объеме.

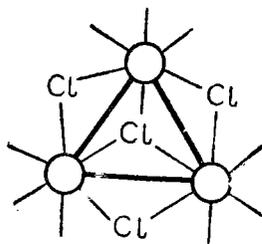
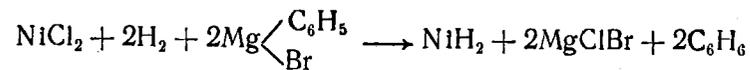


Рис. 3.

Строение остова кластера Nb_3Cl_3 .

При этом атомы водорода проникают в толщу металла. Равновесие процесса диссоциации молекулы водорода сдвигается в сторону образования атомов, которые снова поглощаются металлом. Причем внедрившиеся в решетку палладия атомы водорода, по-видимому, диффундируют, поскольку при пропускании через гидрид палладия электрического тока водород перемещается к катоду. Конечно, при внедрении кристаллическая решетка акцептора деформируется, иногда существенно.

Не всегда соединения внедрения получаются так просто, как гидрид палладия. Иногда приходится реализовать довольно сложную реакцию как поэтапный процесс. Например, гидрид никеля с составом, близким к NiH_2 , можно получить, действуя на эфирный раствор хлорида никеля фенолмагнийбромидом в токе водорода:



Химическая активность гидридов внедрения объясняется тем, что отдаваемый ими водород находится в атомном состоянии. Это используется во многих реакциях гидрирования.

По сравнению с исходными металлами у карбидов и нитридов внедрения резко увеличивается твердость, они также более тугоплавки, химически устойчивы. Например, карбид гафния с добавкой карбида титана плавится при температуре $4200^\circ C$, а самый тугоплавкий металл вольфрам — при $3400^\circ C$.

Реакции внедрения углерода имеют большое значение в формировании свойств сталей. Например, широко известны процессы азотирования и цементирования стали для придания поверхностному слою стойкости к истиранию и для повышения усталостной прочности конструкций.

Графит благодаря своей слоистой структуре также может участвовать в образовании соединений внедрения. Чужеродные атомы внедряются между слоями. При этом происходят явления сдвига решеток. Они раздвигаются, «впуская», например, два слоя атомов фтора (при образовании C_4F).

При различных соотношениях углерод — фтор свойства соединения существенно изменяются. При составе $CF_{0,7}$ вещество еще имеет черный цвет. Увеличение содержания фтора приводит к тому, что вещество светлеет и при составе, близком к CF , делается бесцветным и имеет свойства диэлектрика, когда все электроны проводимости израсходованы на образование ковалентной связи между атомами углерода и фтора.

Графит может также поглощать кислород при контакте с сильными окислителями. При этом по мере насыщения кислородом цвет вещества сначала из черного делается коричневым, затем красным и желтым для предельного состава C_2O . Такие слоистые структуры поглощают затем и молекулы воды или спирта. При этом расстояние между углеродными решетками возрастает от

0,335 нм для графита, до 1,1 и 1,9 нм соответственно. Происходит разбухание кристалла.

Изучены соединения внедрения в графит щелочных металлов, а также (путем замещения атомов металлов) аммиака, хлорида железа, хлорида алюминия и других молекул.

Получены даже «соли графита», например бисульфат графита: $C_xHNO_4 \cdot H_2SO_4$ при переменном x .

Электрическая проводимость у «солей графита» выше, чем у исходного графита, за счет дополнительной «дырочной» проводимости. «Соли графита» имеют характерные свойства солей, например вступают в реакции обмена.

Клатраты — разновидности соединений внедрения — получают кристаллизацией из растворов (несколько иная технология, чем чистое внедрение).

Образование клатратов связано с тем, что молекулы растворителя, кристаллизуясь, могут образовывать ажурные структуры с пустотами, в которые внедряются «посторонние» молекулы. При этом состав клатратов определяется лишь размерами пустот и внедренных молекул, а не химическими свойствами последних.

Печально известно образование клатрата состава гидрата метана, приводящее к аварийным закупоркам газопроводов. Гидрат метана образуется при вымораживании влаги во время сильных морозов. Давление перекачивания газа 2,6 МПа и температура $-29^\circ C$ соответствуют условиям этого превращения.

Перспективен самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Хотя первые исследования по СВС были проведены в 1967 г., уже теперь этот метод достаточно широко используется в производстве. СВС применяют для создания абразивных материалов, изделий из твердых сплавов, жаростойких тиглей, изделий из специальной керамики и др.

СВС представляет собой процесс гетерогенного горения, протекающий без участия кислорода. В качестве горючего используются металлы (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Al, V, Mn и др.), в качестве окислителя — неметаллы (P, S, B, C, Si). При локальном иницировании реализуются самораспространяющиеся режимы химического взаимодействия, которое перемещается по смеси. При этом газ практически не выделяется. В зоне реакции развивается высокая температура (до 4000 К). С помощью СВС получают тугоплавкие соединения — бориды, карбиды, силициды. Эти соединения являются основой обширного класса новых неорганических материалов с рекордными свойствами: жаростойких, жаропрочных, сверхтвердых и износостойчивых, сверхпроводящих, изоляционных и полупроводниковых.

Реализованы также процессы СВС в системах, где оба реагента — оксиды. Например: пероксид металла группы I + низший оксид металла группы II → двойной оксид.

Такие реакции дают возможность синтезировать молибдаты, вольфраматы, титанаты, силикаты и др. Возможна реализация

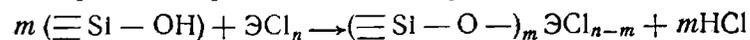
СВС для десятков подобных составов. Например: $BaO + SiO_2 \rightarrow BaSiO_3$; $CaO_2 + MoO_3 \rightarrow CaMoO_4$; $SrO_2 + WO_2 \rightarrow SrWO_4$; $MnO_2 + WO_2 \rightarrow MnWO_4$.

Могут быть реализованы СВС с участием также соли того или иного металла-восстановителя. За редким исключением реакции с участием оксидов металлов реализуются, если термодинамически рассчитанная адиабатическая температура выше $1600^\circ C$.

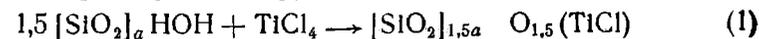
Режимы горения зависят от нескольких факторов: природы реагентов, дискретности, плотности упаковки и других и в принципе управляемы.

Предложенный В. Б. Алесковским метод химической сборки — послойного осаждения на подложку вещества из газовой фазы — перспективен для миниатюризации приборов микроэлектроники и их конструирования, для синтеза оптимальных сорбентов и катализаторов. Идея метода заключается в следующем. На специально подготовленной подложке, содержащей зародышевые структуры, хемосорбируются молекулы — источники нужных структурных слоев. Затем на образовавшейся поверхности сорбируются все новые и новые слои определенных молекул.

Хлориды при нагревании выше $180^\circ C$ вступают в реакцию конденсации с силикагелем — поликремниевой кислотой, теряя при этом по крайней мере один атом хлора:



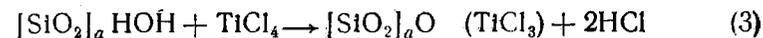
Поликремниевая кислота $[SiO_2]_aHOH$ в свою очередь теряет соответствующее количество атомов водорода и присоединяет моно-, ди- или трихлоридную группу, например:



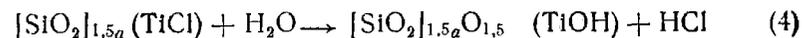
или при меньшей концентрации OH-групп на поверхности:



или при еще меньшей:

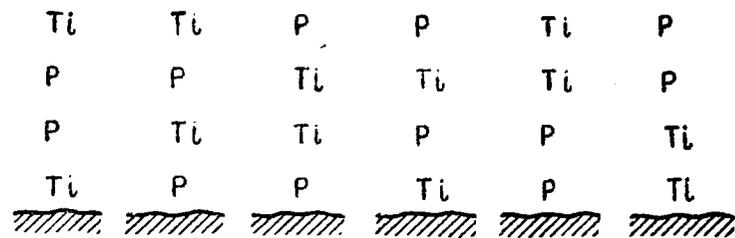


Продукты конденсации представляют собой полисиликаты оксихлоридов соответствующих элементов, т. е. твердые соединения, которые наследуют остов поликремниевой кислоты. Все эти продукты при нагревании легко гидролизуются, превращаясь в гидроксиполисиликаты:



Последние вступают в реакцию конденсации, в частности с хлоридами одноионных или других элементов. На этом и основан метод молекулярного наслаивания. Чередуя реакции типа (1)–(3) и (4) получают один за другим монослои, связанные друг с другом и с исходной матрицей. Например, наслаивались по заданной программе хлориды фосфора и титана на поверхность кремнеземной матрицы. Дальнейший синтез позволил полу-

чить продукты, отличающиеся друг от друга последовательностью фосфорнокислых (P) и титановокислых (Ti) слоев. При практически близком химическом составе продуктов разной последовательности, например:



получены существенно разные результаты по растворимости, каталитической активности продуктов такого эпитаксиального наращивания, их электрофизических характеристик.

Новый метод химической сборки твердых веществ молекулярным наслаиванием перспективен для направленного синтеза твердых веществ заданного состава и строения, определяющих комплекс необходимых свойств материалов.

Существенно новым в неорганическом синтезе является получение химических соединений инертных элементов. В 1962 г. канадец Н. Бартлет синтезировал первое — гексафторплатинат ксенона: $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_n$, где $n=1; 2$. Еще ранее (1933 г.) Л. Полинг предсказывал возможность устойчивых соединений ксенона и криптона с фтором, а в 1951 г. Дж. С. Пиментел пришел к выводу о возможности существования молекулы KtF_2 . Такое соединение и было получено с помощью специального катализатора, приводящего к предварительной атомизации молекул фтора. Н. Бартлет использовал очень сильный окислитель — гексафторид платины: PtF_6 .

В том же году было получено бинарное соединение XeF_4 , затем XeF_2 и XeF_6 . Причем дифторид получен методом фотохимии. Кванты ультрафиолетового излучения приводили к диссоциации молекул фтора. Наиболее устойчивым оказался тетрафторид ксенона. Последний, однако, взрывоопасен при контакте с сахаром, серой, бумагой, ватой и с некоторыми органическими веществами.

Уже из фторидов были получены другие соединения ксенона: оксиды XeO_3 и XeO_4 , а также гидроксиды H_6XeO_6 и H_4XeO_6 . Недавно получены игольчатые кристаллы дихлорида ксенона.

К началу 80-х гг. было синтезировано более 150 химических соединений инертных газов и более трети из них в СССР под руководством академика В. А. Легасова. В большинстве это твердые устойчивые вещества с температурой плавления выше 100°C . Некоторые неустойчивые и взрывоопасные, но могут быть стабилизированы, например, растворением в воде. Доказано образова-

ние гидрида гелия, оксида и хлорида аргона. Правда, пока это короткоживущие соединения, но они очень энергоемки, и это их свойство уже эффективно используется. Например, монофториды криптона и ксенона благодаря огромному энергосвободению при рекомбинации молекул позволяют создать лазеры с рекордными мощностями импульса.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА КАК ФУНДАМЕНТ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В прошлом химики традиционно изучали превращения веществ в газообразном и жидком состоянии. И это естественно! Что отличает такие превращения? Подвижность частиц. Возможность быстрого равномерного распределения в них подведенной теплоты, реагентов. Возможность воздействия давлением, интенсивным турбулентным перемешиванием и т. п. позволяет свести к минимуму диффузионные ограничения, обеспечивает максимальный контакт между молекулами реагирующих веществ. Поэтому изучение механизма газо- и жидкофазных реакций, определение их скоростей значительно упрощаются. При реакциях в жидкой фазе легко отводить газообразные или выпадающие в осадок продукты.

Хотя некоторые твердофазные химические процессы известны давным-давно (например, процесс обжига известняка), исследования механизма и кинетики взаимодействия веществ в твердом состоянии относятся в основном к текущему столетию, т. е. химия твердого тела — молодая ветвь науки химии. Твердые вещества характеризуются относительной неподвижностью составляющих их частиц. Внутри кристалла, например, ионы располагаются строго определенным, регулярным образом. Плотность твердых тел заметно больше, чем жидкостей, а тем более газов. Твердые тела в отличие от жидкостей сохраняют свою форму, и модуль сдвига у твердых веществ отличен от нуля. К тому же потенциальная энергия частиц в твердом теле гораздо больше, чем кинетическая энергия.

Значительные отличия! Разумеется, что твердофазные реакции существенно отличаются от газо- и жидкофазных и механизмом, и кинетикой.

Становление химии твердого тела как науки началось с исследования химической связи и структуры кристаллов, с выявления роли дефектов кристаллов в химических реакциях, механизма диффузионных явлений в твердых телах, термодинамических и кинетических закономерностей твердофазных превращений. Развитие методов инициирования реакций в твердых телах привело к использованию достижений радиационной химии, фотохимии, физики твердого тела, материаловедения, механохимии.

Твердые вещества при невысоких температурах очень медленно приходят в состояние равновесия. Время релаксации для твер-

дых тел на несколько порядков выше, чем для жидкостей и газов. Так, прозрачное аморфное стекло метастабильно и имеет тенденцию переходить в равновесное непрозрачное кристаллическое состояние. При обычных условиях это превращение происходит сотни лет.

Закалка специальных сталей также фиксирует метастабильные состояния. При этом сталь приобретает ценные качества: высокую твердость и прочность или же повышенную коррозионную стойкость.

Твердофазные реакции многообразны, и они могут быть классифицированы по разным признакам. Некоторые превращения не требуют переноса массы или заряда на расстояния большие, чем межатомные, например при термическом разложении карбонатов, при дегидратации кристаллогидратов солей и др.

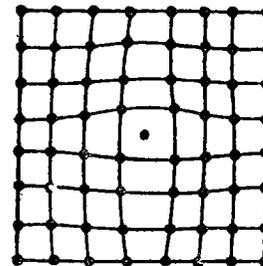
В других случаях требуется перенос атомов, ионов или электронов на расстояния, существенно превышающие межатомные расстояния в решетке кристалла. К реакциям этого типа относятся окислительно-восстановительные, диффузионные фазовые превращения и другие. Есть реакции, которые ограничиваются процессами диффузии или скоростью чисто химических превращений.

Возникает вопрос: а как же в кристалле, где царит такой порядок, происходит перемещение атомов или ионов? Ведь никакая частица в твердом теле, казалось бы, не может совершать свободного движения. В действительности идеальных кристаллов нет и быть не может. Только при температуре абсолютного нуля строение и состав кристалла может быть идеальным.

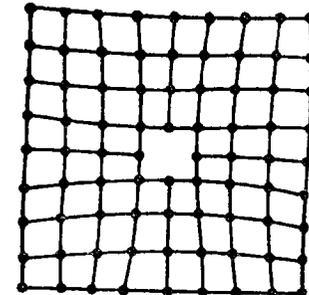
При повышении температуры происходит разупорядочение. В первую очередь возникают тепловые колебания составных частей решетки. Средняя амплитуда таких колебаний невелика и не превышает межузельного расстояния. Однако всегда существуют флуктуации энергии для частиц: некоторые из них, имея существенно большую энергию и амплитуду колебаний, могут покинуть регулярные позиции и попасть в междоузлие. Возникают дефекты двух типов (рис. 4): вакансии — незанятые места в решетке (дефект Шоттки), или внедрение частицы между узлами решетки (дефект Френкеля). Доказательство неизбежности наличия дефектов в кристаллах при температуре выше абсолютного нуля принадлежит Я. И. Френкелю.

В идеальном кристалле атомы идентичны, энергии одинаковых связей равны, как и расстояния между сходными узлами. Любой дефект нарушает эту гармонию. Причем нарушение распространяется не только на ближайших соседей дефекта. Количество дефектов в кристалле обусловлено стремлением системы к минимуму свободной энергии.

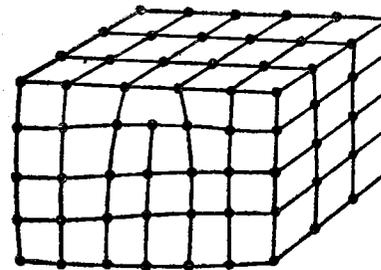
В результате электрического или теплового воздействия появляются также электронные дефекты, когда некоторые электроны не находятся в основном состоянии, характерном для невозбужденных атомов.



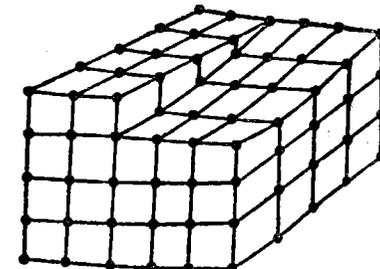
Внедренный в междоузлие атом (дефект по Френкелю)



вакансия (дырка), отсутствие атома в узле (дефект по Шоттки)



Линейная дислокация



Винтовая дислокация

Рис. 4.

Виды дефектов кристаллической решетки.

Дефекты кристаллов неорганических соединений характеризуются так называемым эффективным зарядом (относительно нормальных частей решетки), который может быть равен нулю или быть отличным от нуля (для дефектов в ионизированной форме).

Одна из важнейших функций точечных дефектов связана с их донорно-акцепторной активностью. Если дефект характеризуется дефицитом электронов, т. е. образует дырки, он является акцептором, потребителем электронов. Если же дефект приводит к избытку электронов, то он является донором.

Например, если в кристалле кремния атом кремния, имеющий четыре электрона, заместить на атом галлия с тремя валентными электронами, то возникает примесный центр $Ga\dot{s}$ с акцепторными свойствами. Но при легировании кристалла кремния мышьяком, у которого пять валентных электронов, появляется электронная проводимость.

Здесь речь идет уже о примесных дефектах. Для модификации свойств твердых материалов издавна используется легирование. Радикальное изменение свойств веществ при их очистке от примесей особенно показательно на примере так называемых сверх-

чистых веществ, о которых уже упоминалось. Примеси могут создавать дефекты разного типа. Если примесные атомы невелики по размерам, то они могут внедряться в междоузлия. В случае относительного сходства с основными атомами решетки примесные атомы могут замещать их в узлах решетки кристалла. Примесь может быть не распределена равномерно по всему объему твердого тела, а сосредоточиться на поверхностях зерен или даже составить трехмерные включения — новую фазу — самостоятельные зерна.

Модификацию свойств твердых тел путем создания дефектных структур можно проиллюстрировать на примере материала, из которого изготавливают электрод для процесса фотолитиза воды. Наилучший материал по многим критериям — оксид титана (IV). Однако чистый оксид титана (IV) — диэлектрик. Если убрать из кристаллической решетки немного кислорода, то электрическая проводимость возрастает на много порядков. Для $TiO_{1,98}$ и $TiO_{1,995}$ электрическая проводимость разнится на 14 порядков! Такие же результаты можно достичь, если TiO легировать атомами Re и Cr . Еще более эффективным оказалось использование и того и другого пути одновременно.

Еще в начале века Н. С. Курнаков, исследуя силикаты и сплавы металлов, обнаружил среди них химические соединения с нестехиометрическим составом. Позднее было доказано существование обширного класса химических соединений, имеющих переменный состав.

Например, оксид титана (II) TiO существует в диапазоне соотношений от $TiO_{0,7}$ до $TiO_{1,3}$, а вот оксид железа (II) вюстит существует в соотношениях от $FeO_{1,12}$ до $FeO_{1,05}$, причем в образцах с точным соотношением 1:1 всегда есть примесь свободного железа.

Отклонения от стехиометрии имеют принципиальное значение для формирования свойств кристаллов. Используя метод статистической термодинамики, В. Шоттки и К. Вагнер установили взаимосвязь между дефектностью кристаллической решетки и нестехиометрией, доказав неизбежность появления нестехиометрии в любом ионном кристалле.

При малой концентрации дефектов взаимодействие между ними отсутствует, а распределение в пространстве случайно. По мере увеличения нестехиометрии дефекты вступают во взаимодействие, упорядочиваются и создают сверхструктуру. Взаимодействие дефектов может приводить к образованию кластеров, которые упорядочиваются силами кулоновского взаимодействия.

Наличие дефектов оказывает влияние на фундаментальные свойства твердых тел: теплопроводность, электрическую проводимость, магнитные, оптические и механические свойства, температуру плавления и структурных переходов и др. Естественно, что и реакционная способность твердых веществ в значительной мере определяется наличием дефектов. Можно утверждать, что химия твердого тела — это химия дефектов, которые облегчают возник-

новение зародышей твердых продуктов реакций; способствуют диффузии атомов, ионов, электронов; способствуют возникновению локальной неравновесности структуры, напряженности, а отсюда и центров зарождения превращений; принимают непосредственное участие в химических превращениях; являются основными виновниками плохой воспроизводимости многих твердофазных реакций (трудно приготовить два образца с идентичными дефектами).

Таким образом, если, например, скорость гомогенных газодиффузионных реакций зависит в основном от таких параметров, как температура, концентрация, давление, то скорость твердофазных реакций — от многих других факторов: дисперсности, состояния поверхности, предыстории образца и др.

Специфика твердофазных превращений заключается и в том, что контакт твердого тела с другим телом, жидкостью или газом происходит с поверхности. Частицы, расположенные на поверхности, вступают в реакцию первыми. Продвижение реакции вглубь объема твердого тела связано с осложнениями процесса, изменением скорости химического превращения, искажением пространственного распределения границы взаимодействующих фаз. Зародыши новой фазы (продукта реакции) растут и множатся, создавая своеобразные и характерные для данной реакции и условий ее проведения новообразования. Такие реакции называются топохимическими.

Очевидно, что трещины, поры и неоднородности образуют специфическое реакционное поле, в котором реакция начинается на отдельных наиболее уязвимых местах и затем распространяется вглубь, причем диффузные затруднения для выхода газа влияют на кинетику реакции. Скорость такой реакции сильно зависит от размеров частиц. Диспергирование широко используется для регулирования и управления такими реакциями.

На реакционную способность твердых веществ существенно влияет и число потенциальных центров зародышеобразования, которые можно стимулировать введением примесей, увеличивая неравновесность вещества механической активацией.

В настоящее время уровень развития теории химии твердых тел позволяет целенаправленно синтезировать новые материалы, а также прогнозировать их физико-химические свойства. Например, важнейшая часть рубинового лазера — кристалл рубина, который преобразует полихроматическое излучение в монохроматическое — когерентный луч. Химический состав и структура рубина соответствуют α -корунду. Характерной окраске и специфическим свойствам такой кристалл обязан примесным ионам Cr^{3+} (примесь 0,05% Cr_2O_3), которые замещают часть ионов Al^{3+} . Облучение инициирует колебание ионов Cr^{3+} , которые генерируют вторичное уже когерентное излучение. Остальная масса кристалла играет пассивную роль — является проводящей прозрачной средой. Поэтому при создании лазеров материаловедческая задача выглядела так: рабочий кристалл должен быть прозрачен для света и

содержать небольшое количество ионов с соответствующей структурой, выдерживать интенсивный нагрев и не иметь дефектов оптической неоднородности.

Полупроводниковые материалы на базе оксидов переходных металлов должны иметь вполне определенную концентрацию вакансий, что достигается одним из способов управления дефектообразованием. Например, в оксид никеля NiO вводится добавка оксида лития Li₂O. Разница зарядов Ni²⁺ и Li⁺ в структуре материала компенсируется за счет образования из ионов Ni²⁺ ионов Ni³⁺ в количестве, равном количеству примесных ионов Li⁺.

Эти два примера иллюстрируют современное состояние химии твердого тела, когда от методов поиска типа «проб и ошибок» переходят к целенаправленному синтезу новых материалов на базе изучения закономерностей, определяющих зависимость комплекса свойств твердых веществ от их состава и реальной структуры.

РАЗВИТИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ

Известно остроумное замечание знаменитого физика Вольфганга Паули, что если тела создал Бог, то рождение поверхности не обошлось без Дьявола.

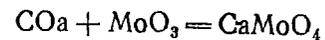
Особая роль поверхности в формировании свойств материалов привлекает все более пристальное внимание исследователей. Нужно отметить, что успехи здесь им даются нелегко. Возникает целый комплекс сложнейших теоретических и экспериментальных проблем.

Поверхность имеет избыток свободной энергии по сравнению с объемом за счет нескомпенсированных химических связей находящихся на ней частиц. Как следствие универсального стремления систем к минимуму свободной энергии имеют место следующие явления: поверхностное натяжение, коалесценция жидкостей, адсорбция, прилипание и смачивание и др. При нагреве кристаллов уже при температурах 0,4 от температуры плавления обнаруживается перестройка конденсированной фазы типа поверхностного оплавления. Очевидно, что появление даже очень тонкой жидкой пленки способно существенно изменить диффузионные процессы, повлиять на каталитические и адсорбционные свойства материала.

Реальная поверхность твердого тела не идеальна, а имеет многочисленные микро- и макроскопические дефекты: выходы дислокаций, границы доменов, зерен, трещины и т. п. Поэтому она неоднородна по распределению потенциалов, электрически активна.

Диффузионная подвижность атомов, ионов или молекул на поверхности на несколько порядков выше, чем в объеме твердых тел. Это облегчает поверхностный транспорт частиц при взаимодействии двухфазных систем и делает понятным интенсификацию массообменных и химических процессов при диспергировании твердой

фазы. Например, при взаимодействии оксидов кальция и молибдена



коэффициент реакционной диффузии молибдена составляет 10^{-8} см²/с, тогда как коэффициент объемной диффузии молибдена в монокристалле CaMoO₄ равен 10^{-13} см²/с. Твердые электролиты, получаемые прессованием порошков AgBr, имеют высокую ионную проводимость, обусловленную поверхностной подвижностью ионов Ag⁺.

Такие особые свойства поверхности делают очевидным предположение о том, что можно в значительной степени управлять свойствами материалов, обрабатывая тем или иным образом их поверхность. Открытый академиком П. А. Ребиндером эффект уменьшения прочности материалов под влиянием поверхностно активных веществ ПАВ, который подробнее обсуждается ниже, является тому наглядным примером. П. А. Ребиндер также обнаружил эффект снижения твердости тел при смачивании их родственными расплавами, что используется при обработке высокопрочных закаленных сталей и сплавов. Благодаря этому удалось повысить скорость сверления в 200 раз, а срок службы сверл — в 300 раз.

Поверхностная обработка может существенно повысить прочность материала (эффект Роско). Например, ионная имплантация азота на поверхности стали в 30 раз повышает стойкость слоя к истиранию. Достаточно широко используется процесс поверхностного упрочнения стекол путем ионного обмена (для авиационного и автомобильного строительства).

Давно известный прием — применение смазок трущихся поверхностей — имеет весьма сложную природу. Здесь происходит физико-химическое взаимодействие смазки с трущимися поверхностями, включая пластифицирование, образование адсорбционных и хемосорбционных поверхностных слоев. Получают распространение твердые (порошковые) смазки и твердые смазочные покрытия.

Поверхностная обработка существенно изменяет коррозионные процессы. Например, полирование механическое или химическое, пассивация, обработка поверхности ингибиторами создают барьер для возникновения или распространения коррозии.

Имеются доказательства, что при гетерогенном катализе активными центрами являются места выхода на поверхность дислокаций, на которых локализуются электроны или дырки. Каталитическую активность поэтому можно модифицировать, изменяя плотность активных центров, путем циклического изменения температуры или состава газовой среды или же очищая поверхность от каталитических ядов.

Сильно зависят от состояния поверхности материалов свойства изготовленных из них электродов. При этом изменяется не только активность электрода по отношению к данной электрокаталитической реакции, но и ее механизм.

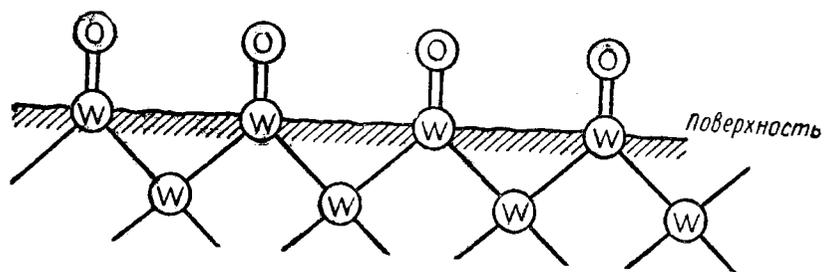
Особо следует остановиться на дисперсных и ультрадисперсных системах, которые ведут себя весьма необычно. Термодинамическое отличие дисперсных частиц может быть оценено согласно уравнению Томсона:

$$\Delta G = \frac{2\sigma V}{r}$$

ΔG — изменение свободной энергии системы при диспергировании твердой или жидкой фазы, σ — поверхностное натяжение, V — молекулярный объем, а r — радиус частицы (твердой — для суспензий, жидкой — для эмульсий и газообразной — для пузырьков газа в жидкости или твердом теле). Таким образом, при уменьшении r энергия дисперсной системы увеличивается.

При диспергировании температура плавления может изменяться на сотни градусов, что связано со значительным увеличением поверхностной энергии дисперсной фазы. Это подтверждено экспериментально, например для металлов Au, Cu, Pb, Bi, Sn. Особенно сильно диспергирование сказывается на свойствах ультрадисперсных порошков с размерами частиц менее 100 нм ($1 \cdot 10^{-7}$ м). Такие частицы пространственно неоднородны и представляют собой своеобразную сверхструктуру, сходную в чем-то с высокой структурной организацией сильно нестехиометрических соединений. За счет поверхностного натяжения снимающее усилие сверхмелких частиц может достигать десятков килобар, причем напряжение изменяет химический потенциал подвижных компонентов решетки, повышая их диффузную способность.

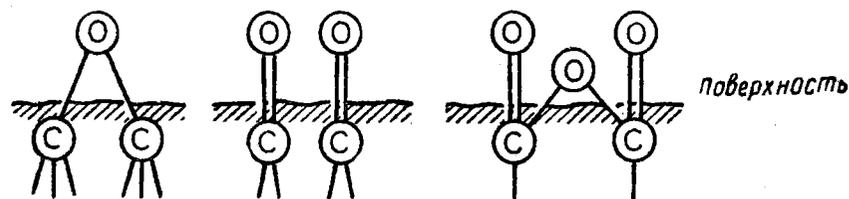
На поверхности твердых тел могут проходить специфические процессы адсорбции и хемосорбции. При хемосорбции на поверхности в определенных условиях образуются продукты реакций с особыми свойствами. Еще в 1915 г. И. Лэнгмюр исследовал адсорбцию газов на раскаленных металлических нитках. Он обнаружил, что при давлении кислорода в сосуде 1 МПа поверхность вольфрамовой нити при 3000 °С покрывается наполовину мономолекулярным слоем кислорода.



Этот слой обладает особыми свойствами. Например, обычный WO_3 легко восстанавливается водородом. Но оказалось, что сорб-

ционное соединение молекул кислорода с поверхностью вольфрама много прочнее, и даже при 1500 °С оно не реагирует с водородом. Поверхностные монослои, являясь настоящими химическими соединениями, вместе с тем являются и новыми веществами, отличающимися по атомному строению и свойствам, по значениям теплот образования и др.

Поверхностные химические реакции не дают в результате вещества, которые можно было бы выделить, так как атомы твердого тела, вступая в поверхностную химическую реакцию, не порывают связи с другими атомами-соседями в глубине твердого тела. Поэтому не образуется новой фазы. Поверхностные соединения можно рассматривать как своеобразные радикалы, прикрепленные к определенным участкам твердой поверхности. Например, оксиды на поверхности угля могут быть связаны следующим образом:



Поверхностные соединения образуются тогда, когда энергия возникающей химической связи недостаточна, чтобы вырвать атомы твердого тела из кристаллической решетки. Если же подвести больше энергии, например, путем нагревания, то идет обычная реакция с образованием «объемных» продуктов.

Специфические свойства поверхности эффективно используются в тонкопленочной технологии получения, например, фотодиодов, интегральных магнитных элементов вычислительной техники, приемников γ - и ИК-излучения, радиопоглощающих и радиоотражающих покрытий, тензодатчиков, преобразователей солнечной энергии и др. Для нанесения пленок используют следующие процессы: диффузионное насыщение, плазменное (или иное) напыление, испарение — конденсация, электрохимическое осаждение, электрофорез, ионную имплантацию, химический транспорт.

Эти процессы позволяют получить пленки толщиной от 0,5 нм ($5 \cdot 10^{-10}$ м) и более. Новейшие тонкопленочные материалы позволили сделать качественный скачок в вычислительной, радио- и других областях техники, использующих миниатюрные эффективные материалы с металлическими, диэлектрическими, магнитными, полупроводниковыми свойствами.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

В настоящее время катализ стал основным средством осуществления химических превращений. Для проведения реакций и образования новых химических связей должны быть разорваны опре-

деленные связи в реагирующих веществах. Даже когда затрачиваемая на это энергия компенсируется энергией, выделяющейся при образовании новых связей, компенсация происходит *post factum*. Возникает энергетический барьер — необходимо преодолеть так называемую энергию активации. Преодолению этого барьера могут способствовать различные воздействия на реагенты: нагрев, давление или разрежение, ультразвуковое или радиационное облучение и др. Взаимодействие реагентов с катализаторами также является средством инициирования реакции, снижает энергию активации и, следовательно, увеличивает скорость реакции.

Огромное количество простых веществ и соединений могут обладать каталитическим действием. Возможности поиска и совершенствования катализаторов практически неограниченны. Достижения теории катализа оказывают значительную помощь эмпирическим поискам, которые ведутся поэтому все более целенаправленно.

Большое значение имеют исследования структуры поверхности катализаторов. Согласно теории А. А. Баландина катализ происходит только при структурном и энергетическом соответствии реагирующих молекул данному катализатору (1929 г.). А. А. Баландин предсказал, что реакции каталитического гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана могут идти только на переходных металлах, имеющих гранцентрированную кубическую структуру или гексагональную структуру и притом атомные радиусы строго определенных размеров. Шестичленные циклы образуют на октаэдрических гранях кристаллов металла шесть связей, валентный угол которых близок к тетраэдрическому углу. Этими условиями обладают палладий, платина, иридий, родий, осмий. Предсказание А. А. Баландина полностью подтвердилось. Другие металлы, имеющие такой же атомный радиус, но иную структуру или такую же структуру, но другой атомный радиус, не проявили каталитической активности в упомянутых реакциях.

Новейшие методы исследований, в том числе фотоэлектронной оже-рентгеноспектроскопии, позволяют определить многие новые характеристики поверхности и эффектов, например энергию связи электронов внутренних оболочек атома и ее сдвиг под влиянием химических связей. В результате можно количественно оценить чистоту поверхности катализатора, концентрацию адсорбированных частиц, определить форму адсорбции (молекулярную или диссоциативную), конфигурацию адсорбированных частиц, скорость адсорбции и протекания каталитической реакции и др.

При совершенствовании катализаторов используют новые элементы и классы соединений. Успешно проходят работы по закреплению на твердых носителях каталитически активных комплексов, в частности соединений с металлическими кластерными остовами.

Качественный скачок в развитии гетерогенного катализа дали цеолиты, используемые как носители. Дело в том, что размеры пор цеолитов достаточно велики, чтобы в них могли «заходить»

молекулы реагентов. При этом многократно увеличивается активная поверхность катализатора, а кроме того, и селективность, так как цеолиты играют одновременно и роль молекулярного сита. Используя цеолиты с различными размерами пор, можно включить в реакцию молекулы определенной величины. Можно напомнить, что цеолиты — алюмосиликаты с общей формулой $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где M — щелочной или щелочноземельный металл, n — степень его окисления. Пористость цеолита обеспечивается его осторожной термической обработкой, при которой из структуры удаляется вода.

Катализаторы на цеолитовых носителях позволили, в частности, получить высокооктановый бензин из метанола, что очень перспективно. А при переработке нефти на цеолитовых катализаторах можно довести выход высокооктанового бензина до 60 и даже 70%. При этом цеолитовые катализаторы значительно меньше коксуются.

Применение полифункциональных катализаторов позволяет получать углеводородные фракции прямо из синтез-газа, минуя стадию получения метанола.

В настоящее время единая теория катализа не разработана, вероятно, потому, что природа каталитического действия, механизмы каталитических превращений весьма разнообразны. Для гетерогенного катализа характерно то, что контакт реагирующих сред с катализатором происходит на его поверхности. Меры повышения эффективности катализаторов обычно связаны с воздействием на его поверхность, например, имплантация монослоев, нанесение пленок и т. п.

Возможность модификации каталитических свойств материалов путем поверхностной обработки тесно связана с механизмом гетерогенного катализа. Поверхность катализатора благодаря свободным химическим связям захватывает молекулы реагентов. При этом некоторые связи внутри адсорбированных молекул ослабевают настолько, что молекулы либо распадаются, либо превращаются в радикалы, более способные к взаимодействию.

Каталитическая активность твердых катализаторов тем выше, чем сильнее реагенты адсорбируются на поверхности, сохраняя при этом подвижность, и чем слабее продукт реакции удерживается поверхностью. Но, как уже говорилось, поверхность неоднородна. Есть доказательства, что активными центрами катализа являются места выхода на поверхность дислокаций, на которых локализуются электроны или дырки. Следовательно, каталити-

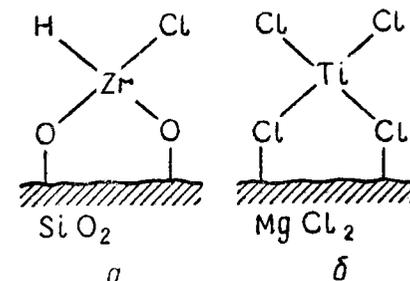


Рис. 5.

Промышленные высокоактивные катализаторы, содержащие металлокомплексы: а — для газовой полимеризации этилена; б — для суспензионной полимеризации этилена

ческую активность можно изменять, обрабатывая поверхность так, чтобы менялась плотность активных центров. Иногда при обработке поверхности катализатора происходят и более глубокие изменения его свойств. Например, при формировании оксидных пленок на поверхности платины изменяется не только активность катализатора по отношению к реакции электрокаталитического окисления этилена, но и сам механизм реакции. Это связано с тем, что оксидная пленка имеет полупроводниковые свойства.

Катализаторы на носителях получают, например, при пропитывании носителя растворами солей с последующей термообработкой. Нанесенные никелевые катализаторы получают, пропитывая гранулы оксида алюминия нитратными растворами никеля и алюминия. Блочные Ni-катализаторы (Ni , Cr_2O_3 ; $\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) получают, пропитывая полимер-керамические пленки, содержащие Al_2O_3 и обожженные при 1000°C нитратными растворами никеля и хрома. При нагреве в восстановительной атмосфере образуется пиррофорный никель, который пассивируют, например, сухой смесью азота с кислородом при 30°C и снова активируют водородом при 200°C . Удельная поверхность нанесенного и блочного Ni-катализатора достигает 200 и 5000 м^2 на 1 м^3 соответственно.

Метод пропитки применяют и при получении полиметаллических катализаторов, например риформинга, содержащего Pt, Ir, Re, Sb и другие металлы, а также связанные ионы хлора и фтора, нанесенные на активный оксид алюминия.

В качестве активных соединений при нанесении на носители в последнее время используют комплексные соединения переходных металлов, оказавшиеся эффективными при гомогенном катализе в растворах. Синтез комплексов на поверхности носителей позволил получить оригинальные катализаторы, не имеющие аналогов среди растворимых комплексов (рис. 5). Закрепленные кластеры палладия обладают высокой селективностью в процессах гидрирования при производстве гербицидов.

Резюмируя, можно утверждать, что и ныне, и в перспективе гетерогенный катализ — ведущее средство повышения эффективности производства и решения задач технического прогресса.

ПРОГРЕСС В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Электрохимия зародилась с опытов Л. Гальвани в конце XVIII в. и А. Вольта, сделавшего первый элемент из медной и цинковой пластин, погруженных в раствор поваренной соли еще в 1800 г.

Работы М. Фарадея и С. Аррениуса были первыми попытками теоретического осмысления электрохимических явлений, познания их закономерностей. Открытые ими законы оставались основным теоретическим фундаментом для прикладных работ по электрохимии вплоть до 50-х гг. текущего столетия.

И все же практическая электрохимия, несмотря на относительный теоретический вакуум, уже в прошлом веке и в начале нынешнего имела значительные успехи. Химические источники тока — батарейки Лекланше выпускались миллионами штук в год (ныне — миллиардами) и широко использовались во всем мире. Кстати, суммарная мощность химических источников тока во все времена была сравнима с суммарной мощностью электростанций. Огромен выпуск химических аккумуляторов (в основном свинцово-кислотных). Их роль в бурном развитии автомобилестроения трудно переоценить.

В практическом приложении электрохимия имеет две основные ветви: получение электроэнергии за счет химических реакций и проведение химических реакций под действием электрического тока.

Электрохимия как наука изучает физико-химические свойства ионных систем (растворов, расплавов, твердых электролитов) — ионику, а также явления, возникающие на границе двух фаз с участием ионов и электронов, — электродуку, включая механизм электродных процессов и их кинетику. Особенность электрохимических процессов состоит в пространственном разделении окислительных и восстановительных электродных реакций. При этом на кинетику каждой стадии влияет уже не только температура и концентрация компонентов, но также и величина электродного потенциала, природа материала электрода, состояние его поверхности.

Электрический ток — сильный окислитель и восстановитель, и с его помощью могут быть осуществлены процессы с большей глубиной превращений, чем при использовании обычных химических окислителей или восстановителей.

Фронт научных исследований в электрохимии стал расширяться в последние десятилетия. Быстро нарастает и практическое использование электрохимии. О ее значении в жизни человека может свидетельствовать, например, то, что ныне электрохимически в мире получают почти весь фтор, около 15 млн. т алюминия, медь, цинк, свинец, магний, многие органические соединения, 25 млн. т хлора и соответствующее количество каустической соды.

Основы электрохимической кинетики заложили М. Фольмер, Т. Эрден-Груз и ученые школы А. Н. Фрумкина и Я. Гейворовского. Интенсивные исследования привели к углублению теории процессов на поверхности электрода, адсорбционных явлений и их роли в кинетике электрохимических реакций, выявлению сущности явлений пассивации металлов и коррозии, электрокристаллизации, механизмов явлений в расплавах, сущности электрокатализа.

Электрохимические реакции включают в себя химические стадии, которые предшествуют стадии переноса заряда через границу раздела и имеют иногда определяющее влияние. Роль химических стадий особенно заметна в процессе разряда и образования ионов металлов, а также в процессах коррозии. Установлено, что первой стадией электрохимической ионизации атомов металла является адсорбционно-химическое взаимодействие их с ком-

понентами раствора, чаще всего с анионом электролита или молекулами растворителя. В зависимости от концентрации и реакционной способности образовавшихся поверхностных комплексов влияние химической стадии на электрохимический процесс в целом может быть как стимулирующим, так и ингибирующим.

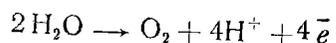
Адсорбционно-химическое взаимодействие электрода с компонентами среды может оказывать огромное влияние на каталитические характеристики электродов, которые можно тонко регулировать, меняя их потенциал.

По-видимому, прогресс в развитии теоретической и прикладной электрохимии будет связан главным образом с более полным раскрытием роли химических стадий в электрохимических процессах. Особенно важны новые экспериментальные методы исследований, например метод меченых атомов и импульсный метод поляризации. С помощью этих методов был установлен стадийный механизм образования и разряда многовалентных катионов и установлены факты непосредственного участия компонентов раствора в электрохимических стадиях многих электродных процессов.

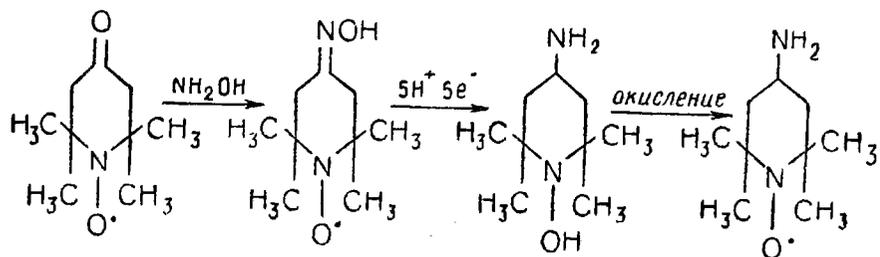
Новейшие теоретические достижения позволяют не только усовершенствовать традиционные электрохимические процессы, но и создавать новые процессы, в том числе с получением неизвестных ранее продуктов.

Вот несколько примеров. При электрохимическом методе получения стабильного нитроксильного радикала (описанного выше) в отличие от традиционного процесса выход продукта повысился в 2,5 раза и достиг 90%.

Электрохимическая ячейка представляет собой свинцовый анод и амальгамированный медный катод, разделенные ионообменной мембраной. На аноде:



На катоде:



Перспективен новый способ электрорафинирования расплавленных солей, пригодный для извлечения алюминия, меди, свинца, олова, серебра и золота из лома электронной аппаратуры. Процесс основан на использовании трехслойной ячейки. Эти три слоя, образующиеся при температуре 750—850 °С, включают анодный слой (отходы электронной промышленности), электролит (60%

ВаCl₂; 17% NaF, 23% AlF₃), а также катодный слой — очищенный алюминий.

В конце процесса анод представляет собой сплав из 62% меди, 11% цинка, 7% олова, 6% алюминия, 6% кремния, небольшого количества свинца, золота, серебра, никеля и железа. Анод далее направляют на металлургическую обработку. В результате из лома выделяют 90% меди, 97% золота и 94% серебра.

Интересен и новый электрохимический способ очистки загрязненных сточных вод, особенно для прибрежных регионов, прилегающих к морям и океанам, соленым озерам. К сточным водам добавляют 30% морской воды и обрабатывают в электролизере с графитовым анодом и чугунным решетчатым катодом. В анодном пространстве выделяется высокоактивный хлор, а в катодном — гидроксид натрия и водород.

Процесс ведут «мягко», чтобы раствор не разлагался, а концентрация хлора в конечном продукте была ~5%, что достаточно для уничтожения патогенных микроорганизмов. При этом БПК (биологическая потребность в кислороде, характеризующая содержание в воде легкоокисляемых органических загрязнителей) снижается на 60%.

Образующийся одновременно гидроксид магния Mg(OH)₂ реагирует с фосфатами, и продукты способствуют коагуляции нитратов, которые выносятся в виде хлопьев на поверхность с пузырьками водорода. При этом содержание фосфатов снижается на 90—95%, а азота — на 70%. Обезвреженные стоки кондиционны для сброса в море, а затраты энергии очень малы: 0,4 кВт·ч на 1 м³ исходных сточных вод.

Современная электрохимия стоит на пороге решения технических задач глобального характера. К ним относятся электрофотолиз воды с получением водорода, электрохимические способы аккумулирования электрической энергии в так называемый провальный период, новые электрохимические батареи, а также высокоэффективные аккумуляторы.

Ниже в таблице приведены характеристики некоторых разработанных теперь типов аккумуляторов электроэнергии, которые еще не получили по разным причинам широкого распространения, на фоне показателей железоникелевого аккумулятора, созданного еще Т. А. Эдисоном.

Тип аккумулятора	Удельная мощность, Вт/кг	Удельная емкость, Вт·ч/кг
Ni—Fe	40	50
Воздушно-цинковый	2100	100
Na—S	100	300
S—Na	200	400
Воздушно-алюминиевый	150	240
Воздушно-водородный	20	2000

Для аккумуляторов с твердым электролитом необходимы высокие показатели проводимости электролитов, т. е. они должны принадлежать к суперионным проводникам. Подвижность ионов в твердом теле является следствием определенной организации структуры, при которой ионы одного вида оказываются разупорядоченными в пределах относительно жесткой упорядоченности других. Причем жесткость кристаллического каркаса, в котором как бы разлита ионная жидкость, благоприятствует ее текучести.

Практическое использование суперионных проводников пока находится в самой начальной стадии и ориентировано на электрохимические методы преобразования энергии. Например, в сернонатриевых аккумуляторах в качестве твердого электролита применяют мембраны на основе полиалюмината натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$).

Существование твердых фаз (кристаллических и стеклообразных) с высокой ионной проводимостью было обнаружено около 100 лет назад. Однако предложенная тогда керамика из оксида циркония (IV) приобретала такие свойства при 800°C , которые не позволяли ее полезно использовать.

Настоящее рождение твердых электролитов произошло сравнительно недавно, когда были открыты соединения, имеющие при умеренных температурах нагрева очень высокую ионную проводимость, сопоставимую с проводимостью растворов и расплавов сильных электролитов.

Существуют фазы, находящиеся в суперионном состоянии при комнатной температуре (смешанный хлорид-йодид рубидия и меди $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{Cl}_{13}\text{I}_7$). При умеренном нагреве ($250\text{--}300^\circ\text{C}$) суперионную проводимость приобретает, например, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (бета-глинозем).

Высокотемпературные суперионники ($800\text{--}1000^\circ\text{C}$) — это фазы типа оксидов тория (IV) и циркония (IV), стабилизированные оксидами щелочноземельных и редкоземельных металлов.

В настоящее время известны десятки соединений, обладающих свойствами суперионной проводимости, в частности некоторые соли и комплексные соединения серебра ($\alpha\text{-AgI}$, RbAgI_3 и др.) и оксиды ($\text{Na}_3\text{Se}_2(\text{PO}_4)_3$;

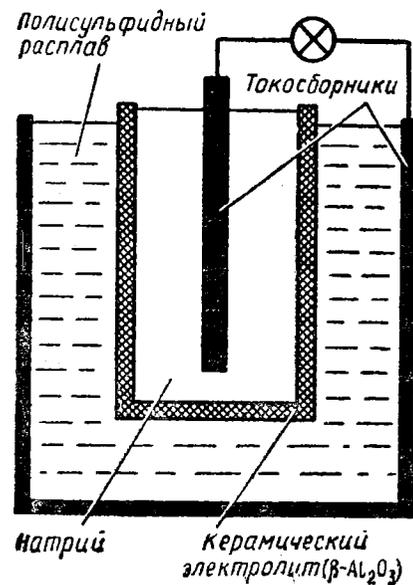


Рис. 6.

Схема Na—S-батареи.

$\text{NaMSi}_4\text{O}_{12}$; LiAlSiO_4 и др.). Это бинарные и многокомпонентные кристаллы, стекла и полимеры, стехиометрические, нестехиометрические соединения и твердые растворы. Известны фазы с ионной проводимостью, обусловленной подвижностью ионов водорода, лития, натрия, калия, рубидия, цезия, меди, серебра, магния, кальция, стронция, бария, свинца, кислорода, фтора, хлора, брома и иода.

Твердые электролиты нужны и для низкочастотных конденсаторов, обладающих гигантскими удельными емкостями до 10 Ф/см^3 . Суперионные проводники используются также в электрохромных элементах дисплеев, применяющихся для визуального отображения электрических сигналов.

Что касается использования суперионных проводников в электрохимических батареях, то можно привести пример с Na—S-системой (рис. 6).

Эта батарея устроена, образно говоря, шиворот-навыворот: в ней электродами служат не твердые вещества, а расплавы Na и S, а вместо жидкого электролита используется твердый $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающий ионной проводимостью. Недостатком батареи является то, что ее нормальная работа обеспечивается при 300°C .

Следует упомянуть также о перспективах протонных проводников. Твердые электролиты, проводящие ток в результате движения ионов водорода — протонов, можно было бы использовать вместо труб для транспортировки водорода в виде ионов, что способствовало бы наступлению эры водородной энергетики. Протон — специфический носитель заряда. С одной стороны, протон подобно электрону элементарная частица, только с несравненно большей массой; с другой стороны, физико-химическое поведение протона роднит его с катионами щелочных металлов, которые, как известно, могут легко перемещаться в твердых телах. Между протонами может образовываться водородная связь. Протон трудно представить себе свободным, например в оксидном кристалле. Поэтому его движение осуществляется как перескок от одного ассоциата к другому (прыжковый механизм).

Когда твердые электролиты перестанут быть экзотикой, а новые батареи и аккумуляторы высокой удельной емкости станут явью повседневной жизни, то это будет фактором революционного значения для всех отраслей народного хозяйства и быта.

Назначение любого химического производства — превратить природное сырье в необходимые для человека химические продукты. При осуществлении этих превращений расходуются как сырье, так и энергия. Общее количество перерабатываемого сырья измеряется многими миллиардами тонн, а темпы увеличения промышленной продукции составляют от 5 до 7% в год. Достаточно сказать, что в 1980 г. производство цемента достигло 900 млн. т, стали — 715 млн. т, чугуна — 510 млн. т, минеральных удобрений — около 500 млн. т, серной кислоты — 133 млн. т, синтетического аммиака — около 70 млн. т.

Согласно прогнозам мировое производство стали в 1990—2000 гг. возрастет по сравнению с 1970—1980 гг. в 2 раза, меди — в 2,5 раза, а алюминия — почти в 3 раза.

При таких масштабах производства быстро истощаются традиционные естественные источники сырья. Встает проблема использования менее ценного сырья, что ведет к большим расходам энергии и к усложнению технологии химического передела сырья в целевые продукты. Уже сейчас ни одна страна мира не располагает всеми видами сырья в необходимых количествах.

Советский Союз занимает первое место в мире по запасам железа, марганца, хрома, свинца и платины и второе место — по запасам золота, меди, цинка, никеля, титана, вольфрама и кадмия.

Намного хуже положение в США, где одна треть потребностей в марганце, кобальте, хrome, олове и 90% потребностей в алюминиевом сырье удовлетворяются за счет импорта.

Не удивительно, что на Западе с начала 70-х гг. забили тревогу. Вслед за известной книгой А. Гофлера «Столкновение с будущим» появились книги Д. Медоуза и др. «Пределы роста» и «Человечество на переломе». В этих книгах, имевших огромный общественный резонанс, делался вывод о неизбежной и достаточно быстрой мировой катастрофе, обусловленной полным истощением природных ресурсов и катастрофическим загрязнением окружающей среды.

Уже сейчас можно сказать, что эти прогнозы не оправдались. Но нельзя сбрасывать со счета, что резервы химических элементов на земле неизменны и уменьшается быстрыми темпами та часть содержащих их природных ресурсов, которую выгодно в настоящее время использовать в качестве сырья.

В таблице представлены данные о содержании важнейших металлов в традиционных рудах и в двухметровой толще земной

Таблица 3. Содержание важнейших металлов в земной коре и в рудах

Металлы	Содержание металлов, т		Отношение содержания металла в земной коре к содержанию металлов в рудах
	в земной коре	в рудах	
Железо	$8,8 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$8,8 \cdot 10^4$
Алюминий	$1,5 \cdot 10^{16}$	$5,0 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^7$
Цинк	$2,4 \cdot 10^{13}$	$8,2 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^5$
Медь	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^5$
Олово	$7,0 \cdot 10^{12}$	$5,1 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^4$
Свинец	$3,0 \cdot 10^{12}$	$5,1 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^4$
Молибден	$2,7 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^4$

Таблица 4. Зависимость индексов использований ресурсов ИИР (%/год) от скорости расходования сырья и роста численности населения

Ресурсы	Значение ИИР в зависимости от численности населения				Ресурсы	Значение ИИР в зависимости от численности населения			
	3,56 · 10 ⁹ чел. (1969 г.)		10 · 10 ⁹ чел. (прогноз)			3,56 · 10 ⁹ чел. (1969 г.)		10 · 10 ⁹ чел. (прогноз)	
Алюминий	0,9	10,0	2,5	28,0	Молибден	1,3	3,6	8,5	23,8
Сурьма	1,7	19,9	4,8	55,8	Никель	0,7	2,0	4,4	12,3
Хром	0,04	0,2	0,1	0,5	Нефть	3,1	8,7	18,9	53,1
Уголь	0,05	0,2	0,1	0,5	Фосфаты	0,06	0,2	0,3	0,8
Кобальт	0,9	5,1	2,5	14,4	Поташ	0,01	0,04	0,06	0,16
Медь	1,9	15,9	5,4	44,6	Серебро	5,0	14,0	58,1	163
Золото	12,9	12,9	36,4	36,4	Олово	5,3	14,8	33,4	93,9
Железо	0,4	2,2	1,2	6,1	Титан	0,5	1,2	1,8	5,3
Свинец	3,5	29,1	9,8	81,7	Вольфрам	2,4	6,8	9,9	27,9
Марганец	1,2	3,5	2,9	8,0	Уран	2,3	6,4	5,8	16,2
Ртуть	7,7	21,7	39,3	110,4	Цинк	4,5	12,5	25,1	70,5

коры. Легко заметить, что для большинства металлов их содержание в земной коре превышает содержание в рудах на 5—7 порядков.

Если в дальнейшем в качестве исходного сырья использовать традиционные руды без их рециркуляции, т. е. без многократного использования, то эти руды будут исчерпаны в относительно короткий срок. Об этом наглядно свидетельствуют данные таблицы, в которой приведено значение индекса использования резервов (ИИР) в зависимости от скорости расходования сырья и роста численности населения. Значения ИИР в первой и третьей графах этой таблицы соответствуют средним мировым темпам расходования ресурсов, а во второй и четвертой колонках — средним темпам расходования сырья в США. Процент использования большинства материалов находится в пределах от 0,4 до 6%. Это озна-

чает, например, что существенные резервы золота (ИИР равно 12,9%) будут истощены за 100:12,9, т. е. приблизительно за 8 лет, ртути (ИИР равно 7,7%) — за 13 лет, олова (ИИР — 5,3%) — за 19 лет, нефти (ИИР — 3,1%) — за 36 лет, железа (ИИР — 0,4%) — за 250 лет.

Разумеется, что расчеты на основе данных таблицы указывают, когда произойдет полное истощение рудных запасов, если не будут приняты соответствующие меры. По значению ИИР можно выделить две группы металлов. К одной из них относятся практически все цветные и благородные металлы с $\text{ИИР} \geq 1,7\%$ (золото, ртуть, олово, серебро, цинк, свинец, вольфрам, уран, медь, сурьма), а ко второй — черные металлы и алюминий с $\text{ИИР} \leq 1,3\%$ (а также молибден, марганец, кобальт, никель, титан, железо, хром и калий).

Примечательно, что средний расход черных металлов и алюминия на человека в 34 раза превышает расход цветных металлов, а средние запасы этих металлов находятся в соотношении 220:1. Отсюда неизбежна тенденция к замене металлов первой группы на металлы второй группы, например меди на алюминий. Запасы последнего в земной коре велики, но лишь ничтожная часть их существует в форме традиционного сырья — бокситов — и притом более одной трети всех запасов сосредоточены в Австралии. Учитывая резкое увеличение производства алюминия в связи с широким использованием его сплавов как конструктивных материалов, вытесняющих железо, можно ожидать, что мировые запасы бокситов будут исчерпаны в первой четверти XXI в. Поэтому рано или поздно придется вернуться к каолиновым глинам и алюмосиликатам, содержащим в среднем до 10% алюминия. Трудность заключается в создании приемлемой технологии. Одним из энергоэкономичных может оказаться способ производства, основанный на обработке сырья хлором с последующим электролизом хлорида алюминия.

Интересно отметить, что в связи с развитием атомной энергетики появляется новый источник сырья. К 2000 г. более половины производимых благородных металлов составят родий и палладий, выделенные из радиоактивных отходов ядерных реакторов.

Что касается неметаллов, применяемых в отличие от металлов чаще всего в форме химических соединений, то с их ресурсами дело обстоит намного лучше. В качестве сырья для получения неметаллов используются как простые неметаллические вещества (кислород, сера, азот), так и соединения (карбонаты, хлориды, асбест, гранит, фосфаты, песок, гравий, вода и др.).

Атмосферный кислород составляет лишь 0,013% от его общего количества, но и это в 1650 раз превосходит массу кислорода, необходимую для окисления всех органических веществ.

Источники природной элементарной серы ограничены, но это не вызывает опасений, если учесть, что из дымовых труб в виде оксида серы (IV) удаляется такое количество серы, которое на порядок превышает потребности в ней.

Запасы карбонатов, песка и глины, используемых в основном в производстве строительных материалов — цемента, бетона, стекла, значительны, и ограничения по их расходованию связаны лишь с необходимостью транспортировки.

Фосфаты и калийные соли — важнейшие удобрения — имеют низкий ИИР (0,006 и 0,01%), и это объясняется широкой распространенностью фосфатных руд в виде фосфата кальция и калийных — в виде сильвинита. Более половины мировых запасов калийных солей находится в СССР.

Проблема обеспечения пресной водой обусловлена не ее ограниченным количеством, а неравномерностью распределения на земной поверхности и загрязненностью большей ее части. Химическая промышленность потребляет львиную долю расходуемой воды в качестве реагента, растворителя и в теплообменной аппаратуре. Поэтому необходима очистка сточных вод, а также внедрение водно-экономичных методов охлаждения и разработка технологических методов замкнутой циркуляции воды.

Итак, в условиях всевозрастающих расходов различных видов сырья возникает необходимость поиска новых их резервов. К их числу относятся: разработка дополнительных источников сырья в литосфере, гидросфере и атмосфере; переход к эксплуатации более бедных месторождений; разработка эффективных методов рециркуляции металлов и других материалов; использование альтернативных материалов.

Рассмотрим последовательно эти источники расширения резервов сырья.

Литосфера — это часть Земли, из которой до настоящего времени черпались все сырьевые ресурсы. Большинство известных рудных месторождений было обнаружено благодаря тому, что они имели выход на поверхность Земли. Такие открытия в будущем возможны лишь в мало исследованных районах, например в Восточной Сибири, на Крайнем Севере, и в труднодоступных горных районах. Поскольку наиболее богатые и обширные поверхностные месторождения руд уже открыты, основные усилия будут направлены на поиск так называемых слепых месторождений, не выходящих на поверхность. В этом поиске важнейшую роль должны играть геохимические методы разведки, которые включают химические анализы проб почвы, природных вод, растительности и органов животных (печень рыбы) на искомые или сопутствующие элементы. Например, уран сопутствует фосфору, и это обстоятельство позволило обнаружить на Кубе богатейшие месторождения фосфоритов. Возможности геохимической разведки значительно расширились после разработки новых методов анализа, в частности метода атомной абсорбции.

Что касается гидросферы, то в настоящее время из морской воды извлекают соединения магния, брома и поваренную соль, а в ближайшее время к ним могут быть добавлены соединения серы, калия, иода, фтора, стронция, бора и др. Из так называемых россыпных месторождений, находящихся на глубине порядка

100—150 м ниже уровня моря, можно добывать олово, золото, платину, железо, вольфрам, хром и другие тяжелые и благородные металлы. Поднимаемый со дна океана подводный грунт в ряде районов мира обогащен черными и цветными металлами. Например, так называемые железные и марганцевые тихоокеанские конкреции содержат примерно 25% марганца и железа, а также никеля, меди, кобальта и титана, каждый от 1,5 до 2,5%. Есть основания считать, что в указанных конкрециях содержание никеля, марганца и кобальта больше, чем во всех известных месторождениях этих металлов на суше. Около 25% общей площади морского дна относится к континентальному шельфу, где уже добывается нефть. Предполагается, что в ближайшем будущем эти подводные месторождения будут давать до одной трети всей нефти, и уже сейчас они являются дополнительным источником топливных ресурсов для ФРГ, Великобритании и скандинавских стран.

В водах морей и океанов нашей планеты растворено 4,5 млрд. т урана и 6 млрд. т золота (по 1,5 т на каждого человека земли). К сожалению, концентрация этих металлов очень мала, и достаточно рентабельная технология их извлечения пока неизвестна. Возможно, что она будет сопутствовать процессам опреснения морской воды, когда такие процессы станут осуществлять в промышленных масштабах.

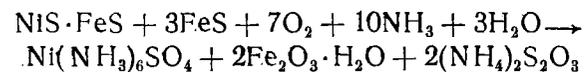
Для извлечения минерального сырья используют один из следующих методов: открытая добыча, подземная добыча, откачивание растворов или взвесей, подземное выщелачивание и др. По экономическим соображениям предпочтение отдают открытой добыче. Однако большая часть руд цветных и благородных металлов находится под землей.

Открытым способом добывают и еще будут добывать длительное время лишь осадочные материалы — оксиды железа, алюминия, титана. Подземная добыча с помощью наклонных или вертикальных туннелей представляет большие технические трудности. Оказалось, что проще послать космонавтов для отбора лунного грунта на расстояние 400 тыс. км в космос, чем прорыть туннель глубиной 4 км.

Способы добычи — откачивание растворов и суспензий через буровые скважины и подземное выщелачивание — исключительно перспективны и уже сейчас широко используются для добычи нефти и серы. К сожалению, современные методы бурения (например, алмазный или ударный) ограничены из-за технических сложностей, и на смену им, по-видимому, придут методы с использованием взрыва, ультразвука, электрического поля, с помощью которых можно будет бурить скважины для перекачивания гидротермальных растворов.

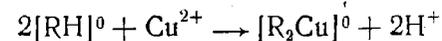
Поскольку современные методы извлечения металлов из руд связаны с использованием повышенных температур и давлений, то перспективно осуществлять этот процесс вблизи месторождений. Например, в автоклавах осуществляется извлечение никеля

из сульфидных руд при температуре 70—80°C и давлении 10^5 Па.



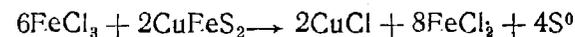
Реакция может идти на глубине 4—5 км при использовании выщелачивающего раствора аммиака и регулировании давления воздуха. Из полученного раствора можно электролизом непосредственно под землей осаждают металлы. Переход к гидрометаллургическим методам позволяет использовать достаточно бедные руды.

Рассмотрим развитие методов извлечения металлов на примере меди. Традиционный метод, основанный на обжиге сульфидных руд, стал экономически невыгодным, когда в связи с принятым в ряде стран законодательством об охране атмосферы за выброс оксида серы (IV) в окружающую среду стали взимать огромные штрафы. В кратчайший срок были разработаны новые — гидрометаллургические методы. Один из них основан на прямом выщелачивании меди раствором аммиака, насыщенным кислородом. При этом из полученного раствора медь экстрагируют органическими растворителями, например замещенным оксимом:

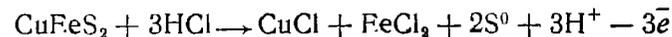


Далее медь рекстрагируют кислым электролитом и выделяют электролизом.

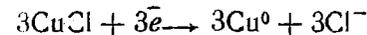
Другой гидрометаллургический метод иллюстрирует принцип «химической консервации». Халькопирит после предварительного концентрирования методом пенной флотации обрабатывают хлоридом железа (III):



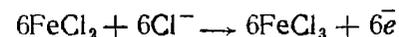
Образующийся раствор подвергают электролизу, причем на аноде происходит дальнейшее выщелачивание халькопирита:



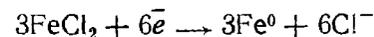
а на катоде восстанавливается медь:



Хлорид железа (III), необходимый на первой стадии выщелачивания, регенерируется на аноде:



а на катоде при этом образуется железо высокой чистоты:



При фильтрации и промывании шламов из халькопиритных шлаков получают серу высокой чистоты:



Таким образом, из халькопирита можно получить высокочистые медь, железо и серу при минимальных загрязнениях окружающей среды и энергетических затратах.

Перспективными в гидрометаллургии меди могут оказаться и другие методы, основанные на обработке сульфидов расплавленной серой, электролизе расплавов или органических растворов солей меди, модернизации традиционных методов выплавки меди.

Все эти методы в той или иной мере будут реализованы и в металлургии других цветных и благородных металлов, причем наиболее перспективными являются жидкостная экстракция, ионный обмен и электрохимия.

Разработка новой технологии позволила в некоторых случаях вернуться к месторождениям, заброшенным из-за неэффективности традиционной технологии. В качестве примера можно привести производства олова, вольфрама и золота, которые в прошлом отличались крайне низкой степенью извлечения металлов.

Перейдем к вопросу об использовании вторичного сырья. Общеизвестно, что полезные сырьевые ресурсы быстро истощаются и одновременно накапливаются в огромных количествах промышленные и бытовые отходы. При эффективном использовании этих отходов открываются неиссякаемые источники сырья. Металлы в виде вторичного сырья (скрапа) применяют довольно широко: около половины мирового производства стали базируется на скрапе. Он же покрывает от 20 до 60% потребностей в важнейших металлах.

В лесохимической промышленности при заготовке древесины кору, ветви, корни, листья деревьев оставляют в лесу. В производстве целлюлозы теряется не менее 50% древесины. В результате лишь одна четверть биомассы деревьев переходит в целевой продукт. Ввиду этого, а также из-за истощения лесных массивов сейчас разрабатывают более эффективные методы переработки биомассы, включая изготовление из отходов высокоценных волокнистых материалов, активированного древесного угля, белков и искусственных продуктов питания.

Чрезвычайно трудной для решения и одновременно неотложной является проблема переработки и повторного использования полимерных материалов, в частности пластмасс. Такие термопласты, как полистирол или поливинилхлорид, легко использовать вторично, например, в качестве покрытий для полов или кабельных труб. Намного сложнее перерабатывать реактопласты типа полиуретана или искусственных волокон. Вернемся к проблеме рециркуляции металлов, которая играет важнейшую роль в снижении скорости истощения природных ресурсов. На рисунке 7 представлена скорость истощения запасов цинка и железа до гипотетически полного истощения. Эта скорость рассчитана в зависимости от доли рециркулируемого металла при условии, что будут сохранены существующие запасы и скорости потребления (ИИР равен 4,5% и 0,4% для цинка и железа).

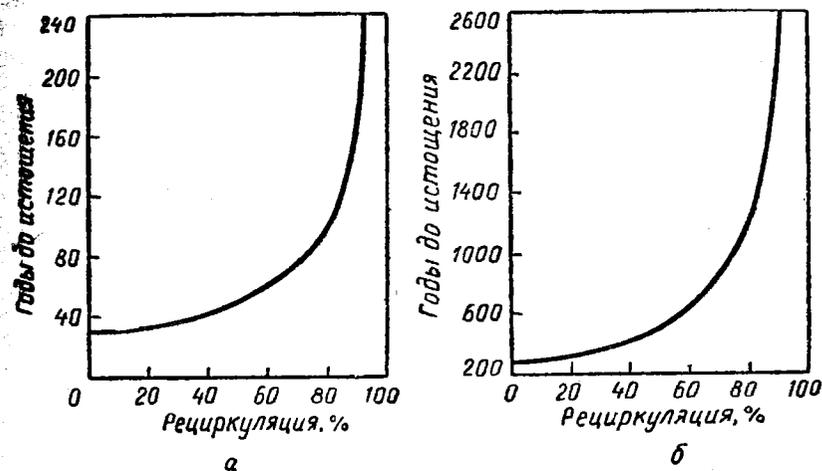


Рис. 7.

Зависимость от степени рециркуляции скорости истощения запасов: а — цинка; б — железа.

Нетрудно заметить, что лишь высокая степень рециркуляции (больше 60—70%) спасает положение с ресурсами цинка, тогда как для железа повышение эффективности рециркуляции до 40% добавляет 100 лет ко времени жизни запасов железа. В конечном счете решающим фактором будет время. Только оно покажет, удастся ли расширить месторождения природных руд, вовлечь в производство более бедные руды и какая именно новая технология приостановит истощение природных ресурсов. В таблице приведены данные о степени рециркуляции и областях вторичного использования некоторых наиболее распространенных металлов.

В настоящее время химия играет сравнительно скромную роль в процессах регенерации металлов и рециркуляции. Во многих случаях лом классифицируют, и вторичный металл, содержащий примеси, снова используют по первоначальному назначению. В будущем можно ожидать широкого применения химических методов разделения элементов во вторичных металлах. Причем наиболее перспективным предполагается применение расплавов солей для селективного растворения. Например, медь уже сейчас регенерируют из автомобильных стартеров, генераторов и арматуры с помощью расплавов хлорида кальция.

Высокоэффективным оказался электрохимический метод извлечения золота, серебра, меди, свинца и олова из лома электронной аппаратуры, в котором они обычно присутствуют вместе с алюминием. Распространение электрохимических методов в регенерации металлов ограничивается затратами энергии.

Различные значения ИИР для материалов (например, для золота и хрома он равен соответственно 12,9 и 0,04%) наводят на

Таблица 5. Степень рециркуляции и вторичное использование некоторых металлов

Металл	Степень рециркуляции, %, 1969 г.	Применение		Сопутствующие примеси
		при хорошем извлечении	при плохом извлечении	
Алюминий	11,7	Новый скрап (81%), электрическое оборудование, строительные материалы, упаковка	Химикаты, каталитические реагенты, тугоплавкие материалы	Mg, Cu, Mn, B
Медь	40,9	Латунь, бронза, чеканка монет; электрооборудование	Химикаты, фунгициды; микроудобрения	Zn, Sn, Pb
Золото	15,9	Сплавы	Ювелирное дело; электроника; слитки благородных металлов	Ag, группа Pt
Железо	27,9	Новый скрап (75%), строительные материалы, транспорт, упаковка	Химикаты, удобрения	Cr, Mn, Ti, C
Свинец	40,0	Аккумуляторы, сплавы на основе свинца и меди	Добавки к бензину, припой, пигменты	Sb, Pb, Cu
Ртуть	20,6	Ртутные ячейки при производстве хлора, электрическое оборудование, амальгамы	Фунгициды, герметики, краски	Органические вещества, Ag
Никель	19,1	Новый скрап	Нержавеющие стали	Fe, Co, Cr
Серебро	47,2	Чеканка, биметаллический скрап, источники тока (батареи)	Фотографические растворы	Cu, Ni
Олово	20,4	Сплавы на основе олова, бронзы	Припой, жестяные банки	Cu, Pb
Вольфрам	4,1	Скрап жаропрочных сплавов, режущие инструменты	Пыль от резания металлов, сварочные стержни, нити ламп накаливания	Th, C
Цинк	27,0	Новый скрап (75%), латунь, бронза, аккумуляторы	Продукты гальванизации, пигменты	Cu

мысль о необходимости замены материала с высоким индексом использования на материал с более низким индексом. Однако такая замена не всегда возможна. Трудно, например, найти эквивалентную замену радиоактивному урану или текучей ртути, легкоплавкому олову или тугоплавкому вольфраму. И все же нельзя категорически утверждать, что во всех этих случаях невозможно найти альтернативное решение.

В таблице 6 показаны области применения наиболее распространенных металлов и альтернативные материалы, их заменяющие.

Выгодность использования альтернативного материала определялась величиной состояния использования резерва (ИИР_с).

$$\text{ИИР}_c = \text{ИИР}_m - \text{ИИР}_{ал}$$

где ИИР_м и ИИР_{ал} — индексы использования резервов первичного и альтернативного материала соответственно. Например, замена меди алюминием желательна, так как ИИР меди на 1% выше, чем у алюминия. Напротив, замена цинка оловом в качестве антикоррозийного покрытия невыгодна, так как ИИР = -0,8%.

Важнейшим альтернативным материалом для металлов являются пластмассы, а для соединений металлов в инсектицидах, фунгицидах или лекарственных препаратах — органические соединения.

Значение пластмасс и некоторых продуктов органического синтеза существенно возрастет в будущем, хотя основным источником сырья для их получения пока является нефть с очень высоким ИИР (13,1%). Положение может быть изменено к лучшему, если удастся сократить расходы нефтепродуктов для топливных целей. В настоящее время на нефтехимические синтезы расходуется 5—6% всей нефти, но к 2000 г. эта доля возрастет до 15%. Следует отметить, что разведанные запасы нефти сейчас оцениваются величиной 120 млрд. т. Но предполагается, что к 2000 г. эти запасы будут расширены до 270 млрд. т. В современном нефтехимическом синтезе в основном используются низшие ненасыщенные ациклические и ароматические углеводороды. Эти соединения получают пиролизом газообразных парафинов, легких нефтяных фракций, а в последнее время тяжелых фракций и даже самой нефти. Современные установки для пиролиза укрупнены настолько, что могут производить от 500 до 700 тыс. т в год ненасыщенных углеводородов. В результате переработки нефти получают много продуктов, среди которых важнейшими являются низшие олефины и диолефины (этилен, пропилен, бутadiен и изопрен), ароматические соединения (бензол, толуол, ксилол) и газовая смесь оксида углерода (II) с водородом. Эти вещества — исходное сырье для многих тысяч промежуточных и конечных продуктов, некоторые из них указаны на рисунке 8. Переработка алифатических, алициклических и ароматических углеводородов осуществляется с помощью таких процессов, как дегидрогенизация, окисление, хлорирование, сульфирование и т. д.

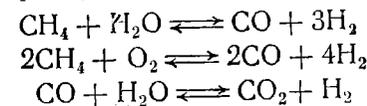
Таблица 6. Подбор альтернативных материалов для широко используемых металлов

Металл	Область применения	Альтернативные материалы	ИИР _c
Алюминий	Автомобильная промышленность, самолетостроение	Сталь, нержавеющая сталь, Mg и его сплавы, Ti	0,5 (Fe) -0,9 (Mg)
Медь	Упаковочный материал	Пластмассы	-2,2 (нефть)
	Электрооборудование Строительные материалы	Сплавы Na, Al Нержавеющая сталь	1,0 (Al) 1,5 (Fe)
Золото	Металлические трубы для водопровода	Пластмассы	-1,2 (нефть)
	Ювелирное дело	Pt, Pd	
Железо	Электроника Зубоврачебная техника	Ag, Al Нержавеющая сталь, пластмассы	7,9 (Al) 9,8 (нефть)
	Строительные конструкции	Al, цемент, дерево	-0,5 (Al)
Свинец	Автомобильная промышленность Упаковочный материал	Al, пластмассы	-2,7 (нефть)
	Аккумуляторы	Al, стекло	-0,5 (Al)
Магний	Добавки к бензину	Cd, Hg, Ni, Ag, Zn	-1,0 (Zn)
	Пигменты Кабельная промышленность	Каталитический риформинг Ti, Zn Пластмассы	2,8 (Ni) 3,0 (Ti) -0,4 (нефть)
Марганец	Кровельные покрытия	Пластмассы, цемент	
	Трубопроводы	Асбест, Al	0,4 (нефть)
Ртуть	Строительные материалы, огнеупоры	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC	
	Сталь, не содержащая серу, сплавы	Ni, Cr, Mo, Ti	0,7 (Ti)
Молибден	Катоды при производстве, Cl ₂ , NaCN	Разработка другой технологии, S, органические вещества	4,6 (нефть)
	Медицина, герметики	Органические вещества, пластмассы	4,6 (нефть)
Платина	Защитные краски Некорродирующие резны	Медные краски Графит, W, Ta,	5,8 (Cu)
	Огнеупоры Твердые стали	B	
Платина	Сплавы	Pd, Ir, Rh, Ru Сплавы, Au, Ag-сплавы	
	Электрические контакты Катализаторы	V Se	

Продолжение

Металл	Область применения	Альтернативные материалы	ИИР _c
Серебро	Фотокопирование, фототрафия, рефлекторы	Al, Rh	4,1 (Au)
	Чеканка монет	Cu-Ni, Mn-сплавы	3,1 (Cu)
Олово	Лужение	Al, бумага, пластмассы, сталь	4,4 (Al)
	Кровельные покрытия	Материалы, покрытые Cu, Al, Zn	0,8 (Zn)
Титан	Фунгициды, инсектициды	Органические вещества	2,2 (нефть)
	Пигменты Структурные материалы	Zn, Si, Al Легкие стали, Al	-0,4 (Zn) -0,4 (Al)
Вольфрам	Электроды для сварки	Силикаты Na и K, CaCO ₃ , CaF ₂	
	Материалы для резки Абразивные материалы	Алмазы Al ₂ O ₃ Карбиды Ta, Ti, Cr	1,5 (Al) 1,9 (Ti)
Ванадий	Инструментальная сталь	Mo	1,1 (Mo)
	Хромо-ванадиевые стали	Никелевые стали	-
Цинк	Катализаторы	Pt	-
	Литье	Al, Mg, пластмассы	3,8 (Al)
	Антикоррозионные агенты Восстановительный агент	Тонколистовой Al, керамика, Sn Al, Mg	-0,8 (Sn) ~4,5 (Mg)

В качестве химического сырья конкурентом нефти является природный газ, состоящий в основном из метана. Уже при первичной обработке природного газа получают такие ценные продукты, как сера, бензин и гелий. Пароокислородной конверсией метана получают азотоводородную смесь для синтеза аммиака:



Синтез-газ (смесь оксида углерода (II) с водородом) является сырьем для получения метанола и других продуктов органического синтеза. Пиролиз метана лежит в основе промышленного метода получения ацетилена — ценнейшего полупродукта в промышленности основного органического синтеза — и производстве пластмасс



Реакции метана с галогенами (фтором и хлором) позволяют получать в промышленном масштабе различные полигалогензаме-

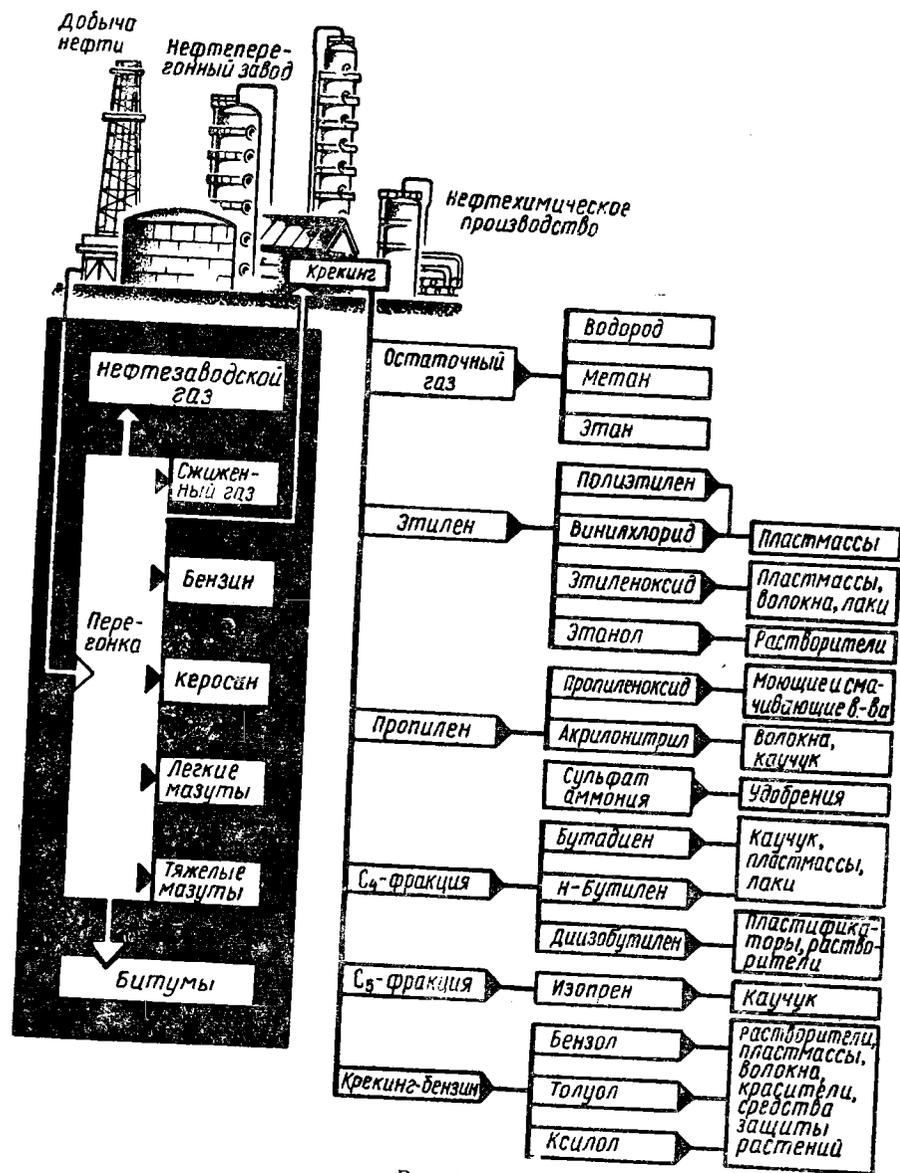


Рис. 8.
Продукты химической переработки нефти.

шенные метана, использующиеся в производстве хладагентов, растворителей, вспенивателей, противопожарных средств и т. д.
Ресурсы природного газа сейчас оцениваются в 120 тыс. млрд. м³, причем две трети этих запасов обнаружены на территории СССР. Однако при ежегодном потреблении 1,5 тыс. млрд. м³ природного газа его хватит примерно на 80 лет.

В связи с этим все больше внимания в качестве химического сырья привлекает уголь. Запасы угля в мире огромны (20—25 млрд. т), но и их надо разумно использовать, имея в виду дальние перспективы. Для производства разнообразного ассортимента углеводородов уголь сначала подвергают газификации для получения оксида углерода (II), водорода и метана, а затем гидрированию.

Из сказанного следует, что нефть, природный газ и уголь могут длительное время служить химическим сырьем, если прекратить их использование в качестве топлива. Но это, по-видимому, утопия, и потому уже сейчас следует подумать, что будет после исчерпания ресурсов нефти, газа и угля. Не исключено, что их место займут карбонаты как источник углерода. Уже сейчас в нашей стране разработан способ каталитического превращения углекислого газа в простые органические соединения, не требующий высоких температур и давлений.

Возвращаясь к вопросу о природных ресурсах, следует сказать, что их рациональное использование невозможно без активного вмешательства химии и химической технологии, которые помогают усовершенствовать технологию поиска новых запасов, перерабатывать руды низкого качества, вводить в циклы металлов все большее количество вторичных металлов меньшей чистоты и создавать альтернативные материалы со сходными свойствами. Некоторые тенденции рационального использования природных ресурсов в будущем приведены ниже:

1. Стимулирование переработки коксового газа в жидкие углеводороды, а затем в полимерные материалы типа пластмасс.
2. Использование солнечной энергии и ядерного горючего в качестве основных источников энергии.
3. Прекращение использования цветных металлов в областях с низкой степенью рециркуляции (например, свинца в качестве добавок к бензину, меди — в фунгицидах, цинка — в пигментах).
4. Замена цветных металлов альтернативными материалами.
5. Широкое внедрение магнийсодержащих сплавов в качестве альтернативных материалов в производстве легких сплавов.

Уровень материального благосостояния общества в настоящее время определяют количеством энергии, которое вырабатывается на душу населения. Отопление домов, возможность использования скоростного транспорта и выпуск промышленной продукции в значительной мере зависят от доступности энергии. По существу энергетические проблемы стали реальным ограничением для дальнейшего роста материальной культуры человечества. Это особенно остро ощутилось в период так называемого энергетического кризиса, разразившегося на Западе в начале 70-х гг. XX в.

Ситуация обострилась из-за неверных оценок перспектив развития энергетики. Во-первых, предполагалось, что запасы ископаемого топлива (уголь, нефть, газ) неисчерпаемы в том смысле, что открытия новых месторождений значительно превышало расходы топлива. Во-вторых, после успешного запуска первых атомных реакторов было сделано предположение о том, что атомная энергия в ближайшее время заменит другие энергетические источники. Оба эти прогноза оказались неверными. К сожалению, специалисты очень поздно осознали, что важны не суммарные запасы природного топлива, а их доступность. Сама оценка доступности или недоступности природного топлива определяется технологией его добычи. Например, при существующей технологии извлечения угля доступными считаются лишь четверть его мировых запасов. Разумеется, что эта оценка может измениться при переходе к новой более совершенной технологии, но она пока неизвестна. Создание атомных реакторов оказалось значительно более сложным делом, чем предполагали, и как следствие темпы развития атомной энергетики были намного скромней, чем это отвечало прогнозу.

Энергетические проблемы усугубились еще и недооценкой экологических последствий развития энергетики, в том числе и атомной. Таким образом, проблемы энергетики заключаются не в недостатке энергетических ресурсов как таковых, а в неспособности общества получать энергию экономически и экологически рациональным способом. Например, в настоящее время в США на человека расходуется в год 12 кВт энергии. Чтобы обеспечить необходимый в ближайшие один-два десятилетия прогресс, следует увеличить эти расходы на 40%. Псдсчитано, что при существующей технологии получения энергии этот прирост потребовал бы затрат, превышающих половину национального бюджета. Отсюда

возникает задача существенной технологической перестройки, направленной, в частности, на уменьшение энергоемкости процессов. Достаточно сказать, что в нашей стране сейчас на производство одной пищевой калории тратится 23 калории в виде энергии. Вместе с миллионами тонн азотных, фосфорных и калийных удобрений, образно говоря, закапываются в землю миллиарды тонн условного топлива, затраченных на производство этих удобрений. Выход из положения — изменение технологии на всех этапах: получение энергии, использование ее в производстве удобрений, эффективность использования удобрений в сельском хозяйстве и совершенствование самой культуры землепользования.

Значительная часть энергии производится в настоящее время за счет химических процессов, а именно при сжигании нефти, газа и угля. Проблемы превращения световой и тепловой энергии в электрическую также решаются на основе химических процессов. Наконец, современные установки для получения энергии требуют создания новых конструкционных материалов и теплоносителей. Это означает, что в решении проблем энергетики ключевую позицию занимают химики.

В развитых странах стоимость химической продукции достигает 16—20% от стоимости валового национального продукта, и это не случайно: химическая промышленность — самая энергоемкая отрасль хозяйства. Например, на получение 1 т хлора или карбида кальция расходуется 3,5 тыс. кВт·ч электроэнергии, а на производство 1 т алюминия или магния — до 18 тыс. кВт·ч. В передовых странах на химические производства расходуется одна треть всей энергии, потребляемой промышленностью, или одна четверть всех энергозатрат. Все это говорит о тесной связи химии с энергетикой: прогресс химической промышленности невозможен без развитой энергетики, и наоборот, прогресс энергетики тесно связан с использованием химических процессов.

Для расширения энергопроизводства используют многие природные явления: солнечную радиацию, теплоту вод океана и земных недр, силу рек, приливов и отливов, океанских течений, высотных воздушных потоков, невозобновляемые природные виды топлива (уголь, нефть, газ) и возобновляемые (биомасса растений), теплоту микробиологической утилизации органических отходов, фотосинтез, цепные реакции деления атомного ядра и термоядерный синтез. И хотя доля нетрадиционных источников энергии непрерывно растет, 95% всех энергетических потребностей мира пока удовлетворяется за счет сжигания углеродсодержащих природных ископаемых (нефть, газ и уголь). По оценке специалистов к 2020 г. их доля в мировом балансе будет составлять половину всех энергозатрат.

Мировые запасы природного топлива оцениваются в 12 800 млрд. т условного топлива (1 кг условного топлива соответствует 1 кг каменного угля с энергетическим содержанием 29 МДж). Из этого количества около 11 200 млрд. т составляет уголь, 740 млрд. т — нефть и 630 млрд. т — природный газ.

В традиционных схемах производства энергии топливо транспортируют от места добычи к месту применения. Затем его очищают и подают на тепловые станции, производящие электроэнергию. Электроэнергию передают потребителю, в частности, химическим производствам. Каждая из указанных стадий сопровождается потерей энергии, в значительной степени снижающей коэффициент полезного действия (КПД) ее использования. Более эффективное использование достигается, например, в прямом методе превращения тепловой энергии в электрическую с применением магнитогидродинамической (МГД) системы. Плазму ионизированного при 3000°C газа с высокой скоростью пропускают через сильное магнитное поле, которое тормозит его движение. В результате превращения кинетической энергии движущейся плазмы в электрическую возникает постоянный ток. Далее постоянный ток превращается в переменный в газовой турбине, работающей при 1000°C . Успех МГД-генераторов тесно связан с созданием специальных керамических материалов на основе оксида циркония (IV) и подобных ему соединений. Значительные энергетические потери при передаче энергии на расстояние могут быть уменьшены, если удастся создать подходящие сверхпроводящие материалы. Подлинной революцией было бы использование материалов, сохраняющих сверхпроводящее состояние хотя бы при температуре кипения жидкого водорода.

Значительный энергетический резерв имеют сами химические производства. Например, КПД синтеза аммиака находится в пределах от 25 до 42%, а винилхлорида — от 6 до 12%. Дело не только в объективных причинах. Химики по традиции многие годы стремились повысить выход продуктов реакции, но не занимались созданием энергосберегающих технологий. Как следствие многие технологические процессы исключительно расточительны в энергетическом смысле. Например, классические процессы ректификации имеют КПД от 6 до 15%. Замена этих методов разделения жидкостей методами, основанными на применении полупроницаемых мембран или селективной абсорбции, могла бы увеличить КПД в несколько раз. Неоправданно много энергии расходуется на химических предприятиях компрессорами, аппаратами для измельчения твердых фаз и вентиляторами. Создание более экономичных конструкций таких агрегатов значительно улучшило бы энергетический баланс химических производств.

С течением времени изменяется отношение к различным источникам энергии. Например, уголь в начале XX в. был основным источником энергии, а полвека спустя уступил свои позиции нефти и позднее газу. В настоящее время уголь вновь привлекает внимание и особенно в связи с возможностью получения из него синтетического жидкого топлива.

Однако с учетом растущих энергетических потребностей, если использовать уголь как единственный энергетический источник, его пришлось бы добывать в 10 раз больше, чем сейчас. Для этого следовало бы вводить ежедневно новую угольную шахту, что

не реально. Поэтому все большее внимание обращают на альтернативные энергоисточники.

Важное место среди них занимают гидроэнергетические ресурсы. Общие потенциальные запасы гидроэнергии земного шара составляют 73 триллиона кВт·ч, из которых в настоящее время используется менее 3%.

В Советском Союзе создана обширная сеть гидроэлектростанций, среди которых всемирно известные: Днепрогэс, Горьковская, Чебоксарская, Куйбышевская, Саратовская и Волгоградская на Волге, Иркутская, Братская и Усть-Илимская на Ангаре, Красноярская и Саяно-Шушенская на Енисее, Нурекская в Таджикистане, Токтогульская на реке Нарын в Киргизии, Ингурская в Грузии и др.

На долю гидроэлектростанций приходится лишь 1,4% энергии от общего производства энергии в мире. Даже полное использование гидроресурсов не позволит покрыть значительную часть дефицита энергии, который ожидается в начале следующего века в связи с сокращением потребления нефти и природного газа.

Иногда в качестве альтернативы рассматривают солнечную энергетику. Количество энергии, поступающей на землю в виде солнечного излучения, таково, что всего 0,5% этой энергии было бы достаточно, чтобы покрыть все потребности. Однако чтобы собрать энергию, удовлетворяющую современные потребности человеческого общества в целом, требуется территория площадью не менее 130 тыс. км². Только для изготовления солнечных коллекторов необходимо было бы потратить весь производимый алюминий. А ежегодный расход всех конструкционных материалов составил бы 20 млрд. т, что эквивалентно массе извлекаемых горных пород и руд. Автономные же солнечные генераторы широко применяют для опреснения воды, отопления жилищ и в системах кондиционирования. Солнечные лучи с успехом используются в технологии для генерации высоких температур (солнечные печи).

По мнению академика П. Л. Капицы, лишь ядерная энергетика может удовлетворить все энергетические потребности человечества. В принципе существуют три пути получения ядерной энергии, первый из них, вызываемый делением ядер, схематически изображен на рисунке 9.

Подвергаемый делению изотоп ^{235}U составляет лишь 0,7% общей массы урана. И потому при сжигании урана в реакторах с использованием процесса деления ядерный материал расходуется крайне неэффективно.

Второй путь, которым можно воспользоваться для получения атомной энергии, является воспроизводство ядерного топлива.

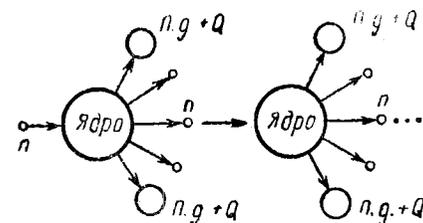


Рис. 9.

Цепная реакция деления ядер (П. д.; +Q — продукты деления и теплота).

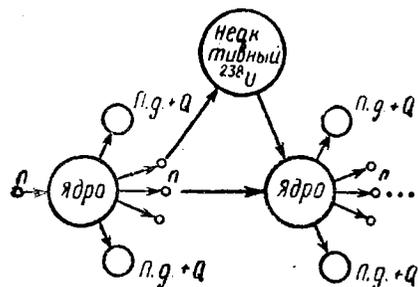
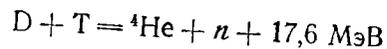


Рис. 10.

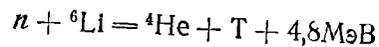
Схема получения нового топливного материала с помощью нейтронов, образующихся при делении ядра (реакция размножения).

элементов. Так называемое условие зажигания требует, чтобы реагирующие массы порождали энергию, превышающую неизбежные ее потери. Оно обычно выражается через минимальные значения температуры, плотности и времени удержания плазмы. Для осуществления термоядерной реакции необходимо плазму нагреть до температуры около 100 млн. °С. При нагревании молекулы и атомы полностью ионизируются в плазму, состоящую из заряженных ионов. Благодаря этому становится возможным «запереть» плазму в магнитном поле.

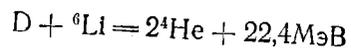
В принципе возможно большое число реакций термоядерного синтеза между ядрами пяти элементов таблицы Д. И. Менделеева, а именно: водорода, гелия, лития, бериллия и бора. Для ближайшего будущего имеет значение так называемая дейтериево-тритиевая реакция, в ходе которой дейтерий и тритий (тяжелый и сверхтяжелый изотопы водорода) превращаются в ядра гелия. В результате слияния двух ядер выделяется огромная энергия — 17,6 МэВ.



Тритий для этой реакции получается при нейтронной бомбардировке природных изотопов лития. Таким образом, «первичное горючее» для этого цикла состоит из дейтерия и лития:



или суммарно



Преимущество термоядерного синтеза по сравнению с реакциями расщепления урана заключается в том, что продукты синтеза нерадиоактивны. Радиоактивными становятся конструкции реактора, подвергающиеся нейтронному облучению. В связи с этим необходим соответствующий выбор материала для реактора.

В этой схеме начальное количество ${}^{235}\text{U}$ применяют для возбуждения атомов неактивного ${}^{238}\text{U}$, как показано на рисунке 10.

Однако и здесь имеются существенные трудности. До сих пор не разработана технологическая схема процесса и не решена проблема удаления радиоактивных отходов.

Третий путь получения атомной энергии связан с осуществлением управляемого термоядерного синтеза. В основе термоядерного синтеза лежат процессы взаимодействия предварительно разогретой массы из ядер легких

Наибольший интерес в исследованиях по управляемому термоядерному синтезу достигнут в рамках советской программы «Токамак», разработка которой началась в 50-х гг. И. В. Курчатовым и Л. А. Арцимовичем.

«Токамак» (сокращенное от «тороидальная камера с магнитной катушкой») — это замкнутая магнитная ловушка, имеющая форму тора, предназначенная для создания и удержания высокотемпературной плазмы. Для дополнительного ее нагрева используются переменные электромагнитные поля и инжекция быстрых нейтральных атомов.

Одни только дейтериевые циклы представляют неисчерпаемые источники энергии. Действительно, энергия дейтерия, содержащегося в 1 л воды, эквивалентна 300 л бензина, а на Земле $14 \cdot 10^{20}$ л воды. По современным оценкам содержится в морской и океанической водах запасы дейтерия эквивалентны 10^{21} т нефти. Для сравнения следует отметить, что мировое потребление энергетических ресурсов в 1980 г. составило $6 \cdot 10^9$ т нефти. Ученые считают, что дейтерий-тритиевый цикл, в котором тритий получается из лития, будет лежать в основе первых коммерческих реакторов. Он имеет самую низкую рабочую температуру и в 100 раз большую скорость реакции по сравнению с конкурирующими видами ядерных топлив. Тем не менее в перспективе тритиевое топливо может рассматриваться лишь как промежуточная ступень. Главная цель — создание реактора, работающего на чисто дейтериевом или протонном топливе, источники которого в мире неисчерпаемы. Это позволит свести к минимуму радиоактивность и избежать сложного процесса получения трития. По мере того как исчерпываются наиболее доступные источники энергии, возникает потребность в передаче энергии к месту потребления на дальние и сверхдальние расстояния. Примером может служить сооружение гигантского газопровода, призванного транспортировать природный газ из Восточной Сибири в Западную Европу, и строительство высоковольтных линий электропередач, связывающих крупнейшие гидроэлектростанции нашей страны с промышленными регионами.

Но если передача природного газа требует главным образом капитальных затрат на сооружение трубопровода, то передача электроэнергии на дальние расстояния сопровождается ее значительными потерями, которые уменьшаются при высоком напряжении. Однако напряжение нельзя увеличивать безгранично, учитывая его возрастающее влияние на окружающие объекты.

Более полувека назад было показано, что энергетические затраты можно снизить, если электроэнергию использовать для разложения воды, а образующийся водород транспортировать по трубопроводу к потребителю. Так зародилась идея водородной энергетики, которая стала особенно популярной в связи с обострившейся потребностью в разработке «чистых» источников энергии.

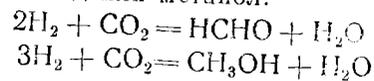
Водород является экологически чистым идеальным топливом и химическим реагентом. При сгорании водорода в кислородсодер-

жащей среде образуются только пары воды. Теплотворная способность водорода в 4 раза выше, чем у каменного угля.

Ресурсы для получения водорода практически неограниченны, ими могут быть воды Мирового океана. С учетом возможностей водородной энергетики может быть значительно повышен КПД превращения первичной энергии во вторичную (механическую, электрическую), а также увеличен КПД потребления вторичной энергии. Речь идет о том, что в традиционных схемах химическая энергия органического топлива сначала превращается в теплоту, а затем в механическую энергию, а последняя — в электрическую. Между тем существует прямой путь превращения химической энергии в электрическую, основанный на использовании топливных (электрохимических) элементов с КПД преобразования, близким к 100%. Высокоэффективные топливные элементы могут быть созданы на основе преобразования энергии взаимодействия водорода с кислородом.

Важным аспектом водородной энергетики является возможность использования ядерных реакторов для получения водорода. Если такие реакторы расположить на большом расстоянии от населенных пунктов (например, в океане), то проблема загрязнения уменьшилась бы, а передача энергии путем транспортировки водорода по газопроводу не сопровождалась бы значительными потерями. Прибывший к потребителю водород может быть использован как таковой или электрохимически преобразован в воду с получением эквивалентного количества электрической энергии. Например, водород может быть использован непосредственно в качестве топлива для самолетов и автомобилей. Но особенно перспективно его применение в металлургии и химической технологии. Уже сейчас работают заводы, на которых для восстановления оксидов железа до металла вместо углерода (кокса) применяется водород. Весьма перспективно применение водорода и в процессах переработки руд цветных металлов. Обычно сульфидные руды, содержащие медь, никель и другие металлы, вскрывают на воздухе. В результате образуются оксид серы (IV) и соответствующий оксид металла. Если руду обрабатывать водородом, то побочными продуктами процесса являются сера и вода. Сера может расходоваться для получения серной кислоты.

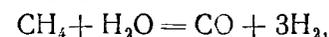
В химической технологии водород широко применяют для получения метанола и аммиака. В настоящее время исходным сырьем для тонких органических синтезов служат природный газ, нефть или уголь. Однако по мере истощения их запасов природный газ будет заменен водородом. Помимо водорода, для этих синтезов будет использован оксид углерода (IV), запасы которого, по-видимому, неисчерпаемы и непрерывно пополняются в результате сжигания природных топлив или термолитиза карбонатных пород. При взаимодействии водорода с оксидом углерода (IV) образуется формальдегид или метанол:



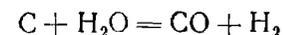
Исключительно перспективно использование водорода в качестве топлива воздушного транспорта. Серьезным недостатком сверхзвуковых самолетов является огромный расход традиционного топлива, значительно снижающий дальность беспосадочных перелетов. Этот недостаток устраняется при использовании водорода, который имеет значительно большую теплотворную способность и к тому же может служить для охлаждения корпуса самолета. Последнее обстоятельство, в свою очередь, позволяет более широко использовать магний и алюминий в качестве конструктивных материалов и снизить массу конструкции в целом.

Для получения водорода в крупных масштабах предложено несколько альтернативных способов, из которых наиболее перспективными являются термоконверсионный, термохимический и электрохимический.

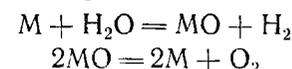
Способ конверсии природного газа, основанный на реакции



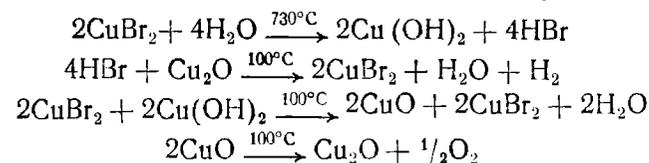
в настоящее время доминирует и, в частности, обеспечивает сырьем производство аммиака. Вместе с тем по мере истощения запасов природного газа большее значение будет приобретать метод конверсии угля:



Термохимический метод получения водорода из воды основан на реализации следующих реакций



где М — материал, имеющий большее сродство к кислороду, чем водород, а MO — продукт окисления М, сравнительно легко диссоциирующий при нагреве. Преимущество способа заключается в том, что водород получают при более низкой температуре, чем температура диссоциации воды. Примером термохимического способа получения водорода может служить следующий процесс:

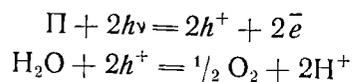


Наиболее перспективным является, по-видимому, электролиз воды. В отличие от химического метода он одностадиен. Особенно привлекателен высокотемпературный электролиз воды, а точнее, водяного пара. В этом случае полученное с помощью тепловой машины электричество составляет лишь часть энергии, расходуемой на разложение воды, что снижает непроизводительные потери энергии и удешевляет производство водорода. Высокотемпературный электролиз осуществляется в электрохимических эле-

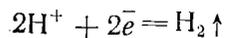
ментах, которые состоят из твердого электролита с высокой кислородной (или водородной) проводимостью и металлических электродов, один из которых находится в атмосфере водяных паров, а другой — в стандартной газовой среде. В качестве электролита чаще всего используют оксидную керамику на основе оксида циркония (IV), легированного оксидом кальция или оксидами редких земель. Такая керамика из-за дефицита кислорода в кристаллической решетке имеет высокую концентрацию вакансий кислорода и характеризуется кислород-ионной проводимостью.

Известный интерес представляет фотохимический способ получения водорода, основанный на процессах фотолиза воды, т. е. разложение ее светом. Представим себе, что в воду погружено два электрода, один из которых является полупроводником, а второй — металлом. Если полупроводник подвергать солнечному облучению, то кванты света генерируют в нем свободные электроны. Последние, покидая привычные места, оставляют дырки, т. е. частицы с положительным зарядом. Далее дырки мигрируют к границе электрода с раствором и, встречаясь там с гидроксид-ионами, образуют кислород. Что касается электронов, то они по внешней цепи переходят к металлическому электроду, на поверхности которого восстанавливается водород. Эти процессы можно выразить следующим образом.

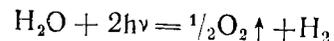
На полупроводниковом аноде П:



На металлическом катоде:



Суммарно:



Недостатком фотохимического способа получения водорода является крайне низкий КПД и исключительная дороговизна материалов, традиционно используемых в качестве полупроводникового анода (монокристаллы кремния, арсенида галлия и др.).

Коренное изменение возможно, если удастся использовать полупроводниковую керамику с оптимальной шириной запрещенной полосы: для фотоэлектролиза воды она должна лежать в пределах от 2,15 до 2,3 эВ. Идеальную для фотолиза воды ширину запрещенной зоны имеют, например, фотоаноды на основе оксидов железа.

Переход к водородной энергетике требует решения некоторых проблем, связанных с спецификой его химического поведения. Как известно, водород хорошо взаимодействует со многими металлами, вызывая их разрушение (водородная коррозия). Причем его реакционная способность возрастает по мере увеличения давления. Водородное разрушение сплавов можно устранить путем их леги-

рования хромом или молибденом. Однако это увеличивает стоимость сплава.

Химикам предстоит изыскать и средства борьбы с разрушением металлов при ритмическом изменении давления водорода в трубопроводах (усталость металлов). В настоящее время срок службы водородопровода оценивают в 50—100 лет.

Как уже отмечалось ранее, водород, переданный по трубопроводу от источника к потребителю, не всегда используется как таковой, а преобразуется в электрическую энергию в устройствах, в значительной мере имитирующих аппаратуру для электролиза воды или непосредственно в этой аппаратуре.

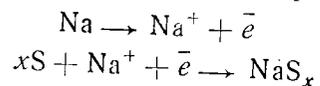
Переход к водородной энергетике перспективен еще и потому, что водород может применяться в качестве чистого топлива для всех видов транспорта. Потребность в создании такого топлива исключительно актуальна, учитывая, что основным источником загрязнения воздуха в городах являются продукты неполного сгорания углеродсодержащего природного топлива.

Разумеется, что известный положительный эффект по очистке воздуха могут дать меры, позволяющие сократить выброс загрязняющих веществ автотранспортом. От химиков требуется создание гетерогенного катализатора, с помощью которого можно было бы в ограниченном объеме осуществлять окисление самых различных органических соединений при кратковременном контакте с ними. Необходимыми условиями являются значительные увеличения скорости гетерогенных каталитических реакций при ограничении температуры и области взаимодействия. При этом катализатор должен быть достаточно дешевым и длительное время сохранять работоспособность. Из изученных пока каталитических систем наиболее перспективными оказались многокомпонентные или многофазные композиции, содержащие оксиды редкоземельных металлов.

Более радикальным выходом из положения является переход к чистым источникам энергии, в качестве которых, помимо водорода, может быть использована электрическая энергия. Замена обычных автомобилей с двигателями внутреннего сгорания электромобилями требует решения другой химической проблемы: создание батареи с высокой удельной энергоемкостью. Эффективные батареи для электрохимического транспорта были предложены более десяти лет назад. Однако до сих пор не удается преодолеть технологические трудности, для того чтобы наладить массовое производство и эксплуатацию этих батарей.

Один из наиболее удачных вариантов такой батареи основан на электрохимическом преобразовании энергии взаимодействия натрия с серой (или полисульфидами натрия). Важнейшей частью батареи является керамический электролит на основе полиалюмината натрия, который при температуре примерно 300 °С обладает исключительно высокой натрий-ионной проводимостью и вместе с тем является электронным диэлектриком. В условиях эксплуатации (300 °С) анодный и катодный материалы находятся в

расплавленном состоянии. Происходящие на электродах процессы можно выразить следующими уравнениями реакций:



Широкое использование натрий-серных батарей, энергоемкость которых на порядок превышает свинцово-кислотные аккумуляторы, тормозится из-за отсутствия высокоэффективной технологии керамического электролита, способного многократно выдерживать без разрушения операции заряда и разряда.

Возвращаясь к вопросу о взаимосвязи химии и энергетики, целесообразно проследить, как изменение структуры энергообеспечения сказалось на химической промышленности. Как уже отмечалось, химическая промышленность — одна из наиболее динамичных отраслей народного хозяйства, занимающая по темпам роста одно из первых мест среди других отраслей промышленности. Высокая эффективность применения химических продуктов вместо традиционных натуральных материалов обеспечивала стабильное развитие химической промышленности.

Положение существенно изменилось в период энергетического кризиса и последовавшими за ним изменениями в экономике многих стран. На нужды химической промышленности в развитых странах расходуется всего 10—12% нефти и 5—6% природного газа, но именно химическая промышленность отличается максимальной материалоемкостью. Затраты на сырье и энергию составляют основную долю (около 60%) издержек химического производства. При этом преобладающая часть нефтепродуктов используется для производства многотоннажных химикатов, таких, как, например, аммиак. Не удивительно поэтому, что ограниченность ресурсов углеродсодержащего сырья существенно сказалась на развитии химического производства. Можно без преувеличений сказать, что изменение структуры ресурсообеспечения существенно изменило структуру химической промышленности, особенно в передовых капиталистических странах, таких, как США, Япония, Англия. Крупнейшие химические компании Запада развили исключительную активность в экономии сырья, топлива и электроэнергии.

В первую очередь проводились мероприятия по экономному их расходованию, по устранению потерь и утилизации вторичных энергетических ресурсов. Это достигалось более строгим контролем за соблюдением технологических режимов, сокращением потерь энергии путем улучшения теплоизоляции трубопроводов и реакторов, более полной утилизации использованного пара, горячей воды и сжатого воздуха. Крупные химические компании применили ЭВМ для учета затрат углеродсодержащего сырья и электроэнергии на единицу выпущенной продукции. Все это принесло определенный эффект без дополнительных капитальных вложений. Достаточно сказать, что в аппаратах большой единичной мощности, используемых для синтеза аммиака, в настоящее время

расходуется 1000—1100 м³ природного газа вместо проектируемых 1300 м³.

Однако основным направлением экономии энергетических ресурсов химической промышленности может и должно быть создание принципиально новых энергосберегающих технологических процессов. Исключительно большое значение приобретает разработка технологии высокоактивных катализаторов повышенной селективности, позволяющих увеличить выход целевых продуктов, сократить образование побочных продуктов и отходов.

Энергетические ограничения по-разному сказались на многочисленных химических производствах. В хлорной промышленности энергетический кризис способствовал ускорению процессов внедрения металлических анодов, наиболее эффективных с точки зрения экономии энергоресурсов.

Энергетические затруднения значительно снизили количество выпускаемого фосфора. Так, например, в США за последние 10 лет это производство сократилось в 1,5 раза, а в некоторых странах, например в Англии, полностью прекратилось.

Резко сократилось производство термической фосфорной кислоты с одновременным увеличением выработки экстракционной фосфорной кислоты, где снижение энергетических затрат достигнуто применением мокрого помола фосфоритов и внедрением полугидратного способа получения кислоты.

Энергетические трудности заставили пересмотреть источники химического сырья для органического синтеза: все шире используются продукты глубокой и комплексной переработки нефти, каменного угля и даже растительных ресурсов.

Существенные изменения произошли в производстве бензола, значительная часть которого производится из пиробензина — сопродукта получения этилена пиролизом.

Наиболее крупное усовершенствование в производстве капролактама достигнуто в последние годы за счет внедрения новой технологии получения гидросиламинсульфата, которая исключила применение серы, сократила число технологических стадий и существенно снизила энергозатраты.

Разработанная в США новая технология получения стирола, при которой жидкофазная реакция алкилирования бензола в присутствии хлорида алюминия осуществляется в гомогенной среде, отличается исключительно высоким выходом целевого продукта (99%) и снижением общих затрат почти на 50%. При этом теплоту экзотермической реакции алкилирования используют для нагрева пара, обеспечивая тем самым потребность в энергии на 90%, необходимую для производства этиленбензола.

Экономия энергии и углеродсодержащего сырья в промышленности пластмасс и синтетических смол достигается путем внедрения высокоэффективных катализаторов, использования теплоты реакции и применения малоэнергоемких процессов полимеризации в водной суспензии.

Следует отметить, что само развитие производства пластмасс

является значительным энергосберегающим фактором в пределах всего народного хозяйства. Затраты энергетических ресурсов в виде сырья, топлива и электроэнергии на производство единицы объема и массы пластмасс значительно ниже, чем для металлов и других традиционных материалов, заменяемых пластмассами. Так, энергии, требуемой для производства 1 т пластмасс, хватит лишь для изготовления 220 кг стали или 31 кг алюминия. Более того, расход энергии, необходимой для переработки пластмасс в изделия, значительно ниже, чем для переработки большинства обычных материалов. Наконец, значительная экономия энергии достигается и на стадии эксплуатации пластмассовых изделий из-за их меньшей удельной массы.

Меры по снижению энергоемкости химических производств уже сейчас дали ощутимые результаты. За последние пять лет потребление энергии на единицу продукции химической промышленности в США и западноевропейских странах сократилось на 14%.

Примечательно, что наряду с замедлением и даже сокращением производства многотоннажных энергоемких химических продуктов происходит значительный рост малотоннажного менее энергоемкого химического производства синтетических красителей, фармацевтических препаратов, химических средств защиты растений, т. е. продукции, требующей высокого уровня химического производства, квалифицированной рабочей силы, больших расходов на научные изыскания и меньших затрат энергии.

Возвращаясь к вопросу о перспективах развития различных источников энергии в нашей стране, следует отметить, что текущая пятилетка является первым этапом реализации Энергетической программы СССР. На этом этапе первостепенное значение придается форсированному развитию газовой промышленности, имеющей достаточно надежную сырьевую базу, прежде всего в районах Западной Сибири.

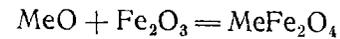
Прирост производства электроэнергии будет происходить в основном за счет ядерного горючего, гидроэнергии и использования углей в восточных районах страны (Канско-Ачинский территориально-производственный комплекс).

При этом предполагается, что атомная энергетика будет развиваться опережающими темпами, а использование традиционных топливно-энергетических ресурсов будет улучшено за счет сокращения потребления нефтепродуктов в качестве топлива.

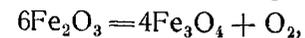
Одним из основных направлений социально-экономического развития СССР на период до 1990 г. является увеличение масштабов использования возобновляемых источников энергии, включая солнечную, гидравлическую, геотермальную и ветровую, особенно в отдаленных районах с дефицитом органических топливно-энергетических ресурсов.

Химический процесс в очень редких случаях идет самопроизвольно при простом смешении реагентов. Пример — взаимодействие растворов электролитов или рекомбинация свободных радикалов. Чтобы инициировать химический процесс, будь то получение продуктов органического или неорганического синтеза, химическая переработка минерального сырья или топлива в двигателях внутреннего сгорания, как правило, необходима активация реакционной смеси. Принято считать, что благодаря активации молекулы газовых смесей атомы или ионы твердых тел переходят в возбужденное состояние — становятся реакционноспособными. Самый простой, но вместе с тем не всегда эффективный способ активации связан с нагревом, т. е. подведением тепловой энергии. Недостатком теплового возбуждения является то, что оно дает поразному возбужденные молекулы реагентов, что, в свою очередь, делает их неравноценными друг другу в энергетическом отношении и способными взаимодействовать с образованием целого спектра, или набора химических продуктов. Тем самым утрачивается возможность осуществить селективный химический процесс с максимальным выходом целевого продукта. Это, в свою очередь, создает немало трудностей, начиная с необходимости отделения целевого продукта от побочных и кончая проблемой использования последних.

Но это еще не все. Иногда теплового воздействия недостаточно, чтобы вызвать необходимую степень возбуждения реагентов, или оно «неразборчиво» в том смысле, что возбуждает как реагенты, так и продукты, делая последние неустойчивыми. Например, при получении магнитных материалов — ферритов — путем твердофазного взаимодействия типа



смесь оксидов нагревают при высоких температурах (1100—1300 °C), что вызывает диссоциацию как реагентов



так и продукта



В любом случае образуется магnezит, который, растворяясь в феррите, на много порядков повышает его электрическую проводимость, а следовательно, и потери на токи Фуко при использо-

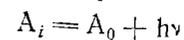
вании соответствующего магнитного элемента в переменных полях. Тем самым теряется основное преимущество ферритов перед обычными магнитными сплавами.

Выход из положения есть — надо сделать возможным протекание реакции при более низких температурах, активировав исходные реагенты тем или иным образом (например, механохимически). Нетепловые воздействия могут быть самыми разнообразными: действие света и радиации, лазерное излучение и ударные волны, электрические, магнитные и акустические поля, электронная или ионная бомбардировка и мн. др.

При осуществлении гетерофазных реакций с участием твердых фаз важно перевести процесс из диффузионной области в кинетическую. Это удастся сделать в технологических масштабах при реализации идеи псевдооживления высокодисперсной твердой массы быстрым потоком газа (кипящий, или фонтанирующий, слой).

Разумеется, что далеко не всегда физическим воздействием стимулируют или ускоряют химический процесс. Нередко экстремальные и физические воздействия осуществляют, имея в виду не кинетический, а термодинамический эффект. Примером может служить использование высоких или, напротив, крайне низких давлений для смещения равновесия в необходимом направлении (принцип Ле-Шателье).

К числу экстремальных воздействий, получивших распространение в последнее время, относится также воздействие низких и сверхнизких температур, о применении которых речь пойдет ниже. В последнее время в химии оформился достаточно самостоятельный раздел, получивший название химии высоких энергий (ХВЭ). ХВЭ — это область химии, изучающая состав, свойства и химические превращения в системах, содержащих возбужденные частицы. Сами возбужденные частицы, например атомы одного и того же элемента, могут существенно отличаться энергетическим состоянием. Тогда любой возбужденный атом A_i можно рассматривать как своеобразное соединение того же атома A_0 с минимальной возможной энергией и фотона:



В зависимости от характера возбуждения в системе можно создать различные типы частиц и их концентрации. Например, если вещество подвергнуть действию элементарных частиц или перевести его в состояние высокотемпературной плазмы, то в системе возможны ядерно-химические превращения. В радиационной химии энергия веществу поставляется, как и в предыдущем случае, быстрыми элементарными частицами. Но основные эффекты связаны с изменениями в наружных электронных оболочках атомов. В плазмохимии быстрые электроны и ионы возникают за счет электрического или электромагнитного поля. В фотохимических процессах энергия вносится потоком фотонов с энергией от 2 до 20 эВ. Трудно провести границу между обычной химией и

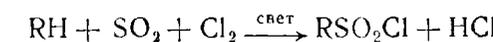
химией высоких энергий (ХВЭ), поскольку при высоких температурах в системе также присутствуют возбужденные частицы. Однако в отличие от ХВЭ их концентрации равновесны, т. е. однозначно определяются температурой и другими параметрами состояния системы.

Рассмотрим более подробно наиболее сформировавшиеся разделы химии экстремальных воздействий, имея в виду их неразрывную связь и возможность достижения одного и того же химического эффекта, используя средства радиационной химии, фотохимии, плазмохимии, механохимии и т. д.

Фотохимические воздействия

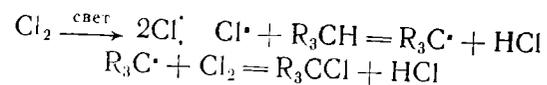
Фотохимическими называются реакции, происходящие под действием света. Химическое действие света известно более 100 лет. Однако сущность этого процесса удалось понять лишь в последнее время. Установлено, что большинство фотохимических реакций — многостадийные процессы, которые начинаются с поглощения фотона молекулой и образуется возбужденное электронно-колебательное состояние. Последнее крайне неустойчиво и за время, меньшее 10^{-11} с, излучая энергию, переходит в другое, менее возбужденное состояние. Возбужденные молекулы вступают в первичные химические реакции после перехода в менее возбужденное состояние. Продукты первичных фотохимических реакций — радикалы, ионы — быстро вступают во вторичные реакции, приводящие к образованию конечных продуктов.

Примером фотохимических реакций является фотосинтез, осуществляемый под действием солнца в биосфере Земли. Огромный интерес представляет перспектива осуществления фотосинтеза в промышленных масштабах. До сих пор 95% всех химических процессов инициируются тепловой энергией, т. е. нагревом. Возникает вопрос: можно ли его заменить фотохимическим воздействием? Расчеты показывают, что поглощение квантов света в ультрафиолетовой части спектра повышает энергию молекул до такой величины, которая эквивалентна нагреванию реакционной смеси до температур десятка тысяч градусов. Первым фотохимическим процессом, осуществленным в промышленности около 40 лет назад, был процесс сульфохлорирования. Сущность процесса заключается в том, что при действии хлора и оксида серы (IV) на ациклические углеводороды под влиянием светового излучения при комнатной температуре происходит реакция образования сульфохлоридов RSO_2Cl (мерсолы):

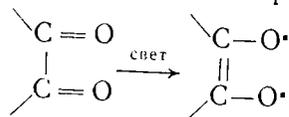


Эти продукты используются в обычных химических реакциях для получения синтетических моющих средств (мерсолатов), вспомогательных средств для текстильной промышленности (сульфамидов), растворителей для пластмасс (эфиров сульфокислот).

Большое значение имеет фотохимическое галогенирование, лежащее в основе производств многих галогенопроизводных и, в частности, известного инсектицида — гексахлорана (гексахлорциклогексана). Общая схема фотохлорирования складывается из процессов:



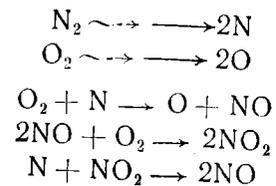
Фотохимическое воздействие ускоряет и некоторые другие реакции: присоединение воды, спиртов и аммиака к двойным связям, присоединение хинонов и др. В этих реакциях, по-видимому, также большую роль играет образование радикалов



В Японии построена первая технологическая установка для фотохимического получения капролактама из циклогексана и нитрозилхлорида. К сожалению, большинство фотохимических процессов пока не реализовано в промышленности, так как их избирательность и выход продуктов малы, а затраты на создание установок велики. Вместе с тем не исключено, что многие из этих трудностей удастся преодолеть и фотохимические воздействия займут важное место в процессах химического передела сырья с целью получения ценных целевых продуктов.

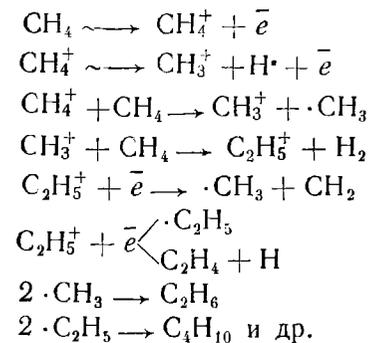
Радиационно-химические воздействия

Радиационно-химическими называются реакции, которые происходят вследствие поглощения веществом энергии ионизирующего излучения (потoki электронов, α -частиц, γ -квантов, нейтронов и т. д.). При радиационно-химическом воздействии (РХВ) в газовой фазе образуются первичные продукты — ионы и возбужденные короткоживущие молекулы (время их жизни примерно 10^{-8} с). Реагируя с молекулами среды и друг с другом, они образуют свободные радикалы, ионы, а также различные стабильные продукты. В результате радиационно-химического воздействия (иногда его называют радиолизом) из кислорода, например, образуется озон, а из газообразных предельных углеводородов — водород и сложная смесь различных углеводородов. Радиолиз смеси азота и кислорода приводит к образованию оксида азота (II):



олнистая стрелка означает радиационное ионизирующее воздействие).

В воде и разбавленных водных растворах в результате РХВ образуются гидратированные электроны, радикалы OH и H , H_2 , H_2O_2 , а также ионы H_3O^+ . В случае метана радиолиз происходит с образованием самых разнообразных продуктов:



В твердых телах с ионным типом связи в результате РХВ образуются микродефекты структуры, ведущие в конечном счете к механической деструкции. Твердые неорганические вещества со слабыми химическими связями разлагаются, например диссоциируют нитраты щелочных металлов с образованием соответствующих нитритов и кислорода. В твердых телах с ковалентными связями, например в полимерах, происходит отрыв отдельных атомов и разрыв главной цепи макромолекулы.

Исключительно большое значение в последние годы приобрела радиационно-химическая технология, изучающая и разрабатывающая методы и устройства для наиболее экономичного осуществления с помощью ионизирующих излучений физико-химических процессов с целью получения новых материалов, а также придания материалам и готовым изделиям улучшенных (или новых) эксплуатационных свойств. Наибольшего успеха радиационно-химическая технология (РХТ) достигла в связи с разработкой процессов радиационной модификации полимеров (особенно полиэтилена и поливинилхлорида). Радиационная модификация (т. е. изменение свойств под действием излучения) позволяет создать, например, в полиолефинах более жесткую структуру, повысить термостойкость, что дает возможность изготовленные из них конструкционные материалы эксплуатировать при высоких температурах вплоть до температуры термоллиза. Наряду с этим улучшаются и электрофизические свойства. Облученный полиэтилен используют для изоляции высокочастотных кабелей вместо дорогого тефлона. Такая замена позволяет сэкономить до 200 руб. на 1 км кабеля. В нашей стране осуществлен процесс радиационной вулканизации изделий на основе силоксановых каучуков с помощью γ -излучения. Облучая пропитанную мономером древесину низкого качества (осину, березу), получают древесно-пластические компо-

зиты с высокой прочностью, стойкие к биологическим воздействиям и жаробезопасные. Облучение γ -лучами обычного бетона, полимернобетонного полимера, приводит к образованию так называемого полимербетона. По сравнению с обычным бетоном он имеет повышенный в 4 раза предел прочности на сжатие и растяжение, а также обладает высокой коррозионной стойкостью, водонепроницаемостью, устойчивостью к замораживанию и размораживанию. Поэтому полимербетоны оказались превосходными конструктивными материалами при строительстве подводных и гидротехнических сооружений, в установках для опреснения морской воды и в ядерных реакторах.

Другим важным направлением РХТ является радиационно-химический синтез, т. е. получение новых соединений с помощью энергии ионизирующего излучения. Наибольшего успеха удалось достичь при осуществлении цепных радиационных процессов, включая хлорирование, сульфохлорирование и сульфоокисление.

В США внедрен процесс производства бромистого этила из этилена и бромоводорода с практическим выходом 100%. В нашей стране функционирует установка для получения тетрахлорпропана и тетрахлорпентана из этилена и четыреххлористого углерода.

Еще одно важное направление РХТ связано с радиационным модифицированием специальных неорганических материалов, в том числе полупроводников, сегнетоэлектриков, гетерогенных катализаторов. Так, например, радиационная обработка сегнетоэлектриков позволила искусственно состаривать их для получения материала, не изменяющего свойств со временем. Благодаря радиационному воздействию в некоторых случаях удается регенерировать активные центры катализаторов, повышая их активность и срок службы. Радиационно-химическое воздействие эффективно применяется для очистки и обеззараживания сточных вод и газообразных отходов от оксида серы (IV). Есть все основания считать, что применение РХВ может привести к созданию принципиально новых химико-технических процессов. К ним относятся радиационное восстановление солей до металлов с получением высокодисперсных осадков, окисление коллоидных сульфидов редких элементов в водных растворах, при которых металл переходит в раствор, изменение режима флотации под действием облучения некоторых минералов и т. д.

В сельском хозяйстве РХВ также может оказать немалую пользу. Так, с его помощью можно заменить прорастание картофеля и лука, созревание южных фруктов, стерилизовать продукты питания и увеличить сроки их хранения.

О размахе радиационно-химических производств можно судить из того, что только в США выпущенная в 1980 г. продукция, полученная с помощью РХВ, оценивается в миллиард долларов.

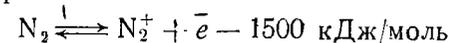
Радиационно-химическая установка состоит из рабочей камеры с радиационной защитой и оборудования для подготовки сырья, подачи его в камеру и отбора продукта. В зависимости от

значения установки, типа используемого источника излучения его мощности рабочие камеры могут быть небольшими (1—10 л) с местной защитой (свинцовой, стальной), позволяющей размещать их в любом производственном помещении, либо крупногабаритными, требующими строительства толстостенных (обычно бетонных) защитных устройств. При облучении блочных объектов учитывают возможную неравномерность поглощения излучения в объеме вещества, существенно влияющую на качество продукта.

В радиационно-химических установках используют долгоживущие изотопные источники излучения (чаще всего ^{60}Co мощностью до 50 кВт) и ускорители электронов (энергия 0,5—1,5 МэВ, мощность до 100 кВт). Перспективные источники — радиационные контуры, которые позволяют комплексно использовать ядерное горючее. Радиационный контур состоит из генератора активности, облучателя радиационно-химической установки, коммуникаций, соединяющих их, и устройств для перемещения по контуру рабочего вещества. В генераторе, расположенном вблизи активной зоны ядерного реактора, рабочее вещество захватывает нейтроны с образованием короткоживущих радионуклидов, γ -излучение которых затем используется в облучателе. В опытных радиационных контурах применяют, например, индий-галлиевый сплав. Разрабатываются промышленные радиационные контуры такого же типа, а также контуры с рабочим веществом на основе ^{235}U . Мощность радиационных контуров — 10^2 — 10^3 кВт. Генерируемое γ -излучение в 5—10 раз дешевле излучения ^{60}Co .

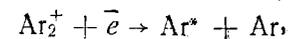
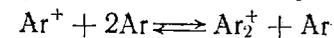
Плазмохимические воздействия

Плазма, особое агрегатное состояние вещества, состоит из положительно заряженных ионов и свободных электронов, образующихся из атомов и молекул при температурах порядка нескольких тысяч градусов. Например, переход азота в состояние плазмы выражают уравнением



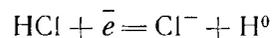
В химии и химической технологии применяют так называемую низкотемпературную плазму с температурой 2000—20 000 К и в диапазоне давлений 10^{-5} — 10^3 МПа.

Плазмохимические реакции осуществляются в низкотемпературной плазме, когда средние энергии молекул находятся в пределах от 0,1 до 50 эВ. При этом реагенты и продукты, как правило, находятся в возбужденном состоянии, и в системе происходят разнообразные химические превращения, зависящие от ее состава. В плазме аргона происходит образование кластеров:

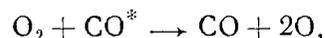


где Ar^* — возбужденный атом.

В плазме хлороводорода, имеющего большое сродство к электрону, диссоциация происходит с образованием отрицательно заряженных ионов, например:



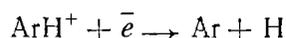
В плазме смеси кислорода и оксида углерода (IV) происходит диссоциация молекул в результате передачи энергии электронно-го возбуждения:



а в плазме аргона с добавками водорода — реакции



и



При давлениях, близких к атмосферному, и температурах от 2000 до 5000 К реакции в плазме происходят в квазиравновесных условиях и приводят к образованию соединений, не существующих при обычных температурах, например Al_2O , AlO , соединений, состоящих из нескольких атомов углерода (от 2 до 9) и т. д.

В промышленных масштабах чаще всего реализуют равновесные плазмохимические реакции, для которых с повышением температуры увеличивается равновесная концентрация веществ, являющихся целевыми продуктами. При этом скорость реакции очень велика (длительность контакта реагентов составляет от 10^{-3} до 10^{-5} с), что позволяет создавать миниатюрные химические реакторы. Например, метановый плазмотрон с производительностью 25 тыс. т ацетилена в год имеет в длину 65 см и диаметр 15 см. Состав исходного сырья может колебаться в широких пределах. Трудность использования аппаратуры связана с необходимостью закалки процесса.

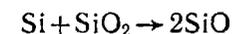
Технологическая схема равновесных плазмохимических процессов включает следующие операции. Теплоноситель или один из реагентов нагревается в плазмотроне с помощью электрического разряда и переводится в состояние плазмы. В смеси плазма смешивается с остальными реагентами. При температурах $(2-10) \cdot 10^3$ К может начаться химическая реакция, которая обычно продолжается в реакторе. Чтобы остановить реакцию на требуемой стадии, температуру реагентов резко снижают в закалочном устройстве. Для сохранения продуктов, являющихся промежуточными веществами плазмохимических реакций (например, ацетилена, получаемого при пиролизе метана), чрезвычайно важен момент времени, в который начинают закалку, и скорость снижения температуры. Так, опоздание с закалкой на $2 \cdot 10^{-3}$ с приводит к уменьшению концентрации ацетилена с 15,5 до 10%. В зависимости от скорости закалки конечные продукты могут иметь стехиометрический или нестехиометрический состав (например, WC или W_2C).

В настоящее время наибольшее распространение получили электродуговые, высокочастотные и сверхчастотные (СВЧ) плазмотроны.

Использование равновесных плазмохимических процессов позволяет в промышленных масштабах получать ацетилен, этилен и технический водород пиролизом углеводородов, пигментный оксид титана (IV) — переработкой тетраоксида титана в струе диссоциированного кислорода при высокой концентрации в ней атомного кислорода, а также металлы и металлы (т. е. химические соединения двух или нескольких металлов) — восстановлением оксидов и хлоридов в водородной плазме.

Большого успеха удалось достичь, применяя плазмохимические воздействия (ПХВ) в синтезе бескислородных тугоплавких соединений типа нитридов, карбидов и боридов большого числа переходных и непериодических металлов. Плазмохимический метод вскрытия минерала циркона в плазме с температурой 11 000 К позволяет получить 99% оксида циркония (IV) в виде однородных по размеру и форме кристаллических частиц, пригодных для производства жаропрочных материалов.

Другим примером эффективности плазменной технологии может служить процесс получения оксида кремния (II), основанный на реакции



Взаимодействие реагентов идет в газовой фазе при температуре выше температуры кипения кремния в оксиде титана (IV) в присутствии инертного теплоносителя (аргона). При температуре 3000—6000 К газообразный оксид кремния (II) является устойчивым соединением (массовая доля SiO в кремнийсодержащих продуктах при 3000 К выше 99,9%). Быстрое охлаждение газовой фазы с температурой 3000 К до температуры ниже начала диспропорционирования твердого SiO (670 К) позволило получить чистый оксид кремния (II). Скорость процесса более чем на порядок превышает скорость твердофазного процесса в вакууме.

В последнее время огромный интерес проявляется к неравновесной плазме, которую эффективно применяют в микроэлектронике для нанесения пленок и травления поверхности, а также для модифицирования поверхности различных материалов, включая полимеры, металлы и сплавы.

Исключительно перспективно использование неравновесной плазмы для изготовления полупроницаемых полимерных мембран, а также современной химической и физико-химической диагностики.

Разумеется, что в плазмохимической технологии имеется немало проблем (увеличение энергетического КПД, создание реакторов с постоянной температурой и аппаратуры для эффективной закалки), решение которых откроет путь к ее широкому использованию в технологии будущего.

Низковольтный искровой разряд

В качестве разновидности плазмохимического воздействия можно рассмотреть низковольтный искровой разряд, создаваемый в среде жидкого диэлектрика и обладающий способностью интенсивно разрушать твердые токопроводящие материалы. В искровом канале и на поверхности электродов плотность тока чрезвычайно велика и достигает величины 10^5 — 10^7 А/мм². Развиваемая при этом температура способна превратить в пар любой тугоплавкий металл или сплав. Но такие разрушения локализованы на малых участках, а сами высокотемпературные импульсы кратковременны (10^{-3} — 10^{-5} с). Благодаря этому окружающая среда остается жидкой, подвергаясь разрушению лишь в искровом канале. Возникает своего рода «плазма в жидкости» — частицы металла превращаются в пар или расплав и, выбрасываясь в жидкий диэлектрик, активно взаимодействуют с компонентами последнего, образуя разнообразные продукты. В качестве диэлектрических сред используются чаще всего углеводороды либо в чистом виде (гептан, бензол), либо в хлорированном состоянии (тетрахлорид углерода, хлороформ, дихлорэтан).

Наиболее широко были изучены процессы карбидообразования при электронском разрушении металлов подгрупп титана, ванадия и хрома, а также семейства железа в углеродсодержащих жидких диэлектриках. Полученные в искровых разрядах продукты характеризуются высокой дисперсностью. Например, диспергируя ферромагнитные металлы в углеводородах при «мягком» режиме искрового разряда, удалось получить «ферромагнетизированную сажу», которая широко используется для извлечения благородных металлов. Полученные в низковольтном разряде дисперсные металлы (например, цирконий) настолько активны, что самопроизвольно возгораются при 150 — 170 °С. Помимо карбидов, низковольтный разряд широко используется для получения хлоридных продуктов в среде четыреххлористого углерода. В отличие от обычного высокотемпературного хлорирования хлорирование в разряде приводит к одновременному образованию всех известных хлоридов данного металла.

Исключительно большой интерес представляет электронское воздействие в системах металл (или сплав) — вода. Распыляемый в воде разрядом металл энергично взаимодействует с водой, образуя гидроксиды различного состава в зависимости от рН среды и природы металла. Любопытно, что из нескольких возможных продуктов электронского воздействия образуется продукт с более высокой симметрией кристаллической решетки. Например, при электронском разрушении меди в воде образуется оксид Си (I) с кубической структурой, но не образуется оксид Си (II) с менее симметричной ромбической структурой.

Итак, химические процессы, происходящие при электронском разрушении металлов в жидком диэлектрике, очень разнообразны и по механизму протекания могут быть разделены на

две группы. Первую из них составляют плазмохимические процессы, завершающиеся образованием первичных активных частиц металла. Вторую группу составляют процессы самопроизвольного взаимодействия первичных продуктов со средой, которые являются чисто химическими. Примером вторичного процесса может служить образование гидроксида алюминия и водорода в результате взаимодействия активированного алюминия с молекулами воды.

Очевидно, что при искровых разрядах комбинируются различные виды физического воздействия, включая электронную бомбардировку, плазменные струи, ударные волны и др. По этой причине химическим процессам в искровых разрядах характерны некоторые элементы электрохимии (например, прохождение электрического тока через жидкости и низкие напряжения), фотохимии (наличие ультрафиолетового облучения), электронно-лучевой технологии (электронная бомбардировка), радиационной химии

Таблица 7. Сравнительная характеристика искрового разряда с электрохимическими и фотохимическими процессами

Признаки сравнения	Процесс		
	искровой разряд	электрохимия	фотохимия
Среда	Диэлектрик	Электролит	
Плотность тока, А/мм ²	10 ⁷	10	
Способность к ионной проводимости	Законы М. Фарадея недействительны	Законы М. Фарадея действительны	
Область излучения длин волн	Широкая		Узкая

Таблица 8. Сравнительная характеристика искрового разряда с процессами электронно-лучевой технологии и радиационной химии

Признаки сравнения	Процесс		
	искровой разряд	электронно-лучевая технология	радиационная химия
Электронный поток	Импульсный	Непрерывный	
Среда	Жидкость	Вакуум	
Ускоряющее напряжение, (В)	10^2 — $5 \cdot 10^2$	10^4 — 10^5	
Частицы энергий малых высоких	Электроны, атомы и ионы		Электроны и лучи

Таблица 9. Сравнительная характеристика искрового разряда с плазмохимическим процессом и действием ударных волн

Признаки сравнения	Процесс		
	искровой разряд	плазмохимия	действие ударных волн
Процесс	Нестационарный	Стационарный	
Среда	Жидкая	Газовая	Газовая
Закалка	Автозакалка	Специальная	
Среда протекания ударных волн	Жидкая		
Создание ударных волн	Автоматическое		Специальные устройства

(наличие ионизирующих излучений), плазмохимии (плазменное состояние) и химии ударных сжатий (действие ударных волн). Вместе с тем, как видно из таблиц 7—9, химические процессы в электроискровых разрядах специфичны.

Химические лазеры и лазерная химия

Лазер, или оптический квантовый генератор,— это прибор, позволяющий преобразовывать энергию различного рода (чаще всего электрическую) в когерентное электромагнитное излучение с большой плотностью энергии. Химические превращения определенного вида могут генерировать лазерное излучение (химические лазеры). В свою очередь лазерное излучение любого происхождения (но не обязательно химического) относится к числу экстремальных источников воздействия, вызывающих разнообразные химические реакции.

Химический лазер — это такой источник когерентного излучения, действие которого основано на непосредственном преобразовании химической энергии в энергию лазера.

Естественно, что для создания химического лазера необходимо использовать сильно экзотермические реакции, сопровождающиеся большим выделением энергии. Но этого недостаточно. Химическая реакция, представляющая интерес для создания лазера, должна быть также достаточно быстрой и приводить к неравновесному распределению энергии. Известно, что высокая скорость особенно характерна для реакций с участием свободных атомов или радикалов, для образования которых химическую смесь следует подвергнуть ультрафиолетовому облучению, электронной бомбардировке или действию электрического тока. Однако если в результате облучения возникнет одна-единственная молекула, то затраты на ее образование не окупятся энергией когерентного излучения и смысл химического лазера как квантового генератора пропадет. Например, при обработке молекул шестифтористого

дифторида ультрафиолетовым облучением из каждой его молекулы образуется атом фтора и радикал SiF_5 . Атом фтора далее вступает во взаимодействие с молекулой водорода, и образуется возбужденная молекула фтороводорода с неравновесным распределением энергии. Колебательно-вращательные переходы в такой молекуле и могут быть использованы для получения лазерного излучения. Однако энергия диссоциации молекулы SiF_6 значительно превосходит энергию когерентного излучения. Выход был найден в использовании для создания химических лазеров цепной реакции. Например, при взаимодействии молекулярного водорода с хлором, если хотя бы часть молекул хлора разбить на атомы, реакция образования молекул галоидоводорода идет по цепному механизму. Тогда образуются химически активные атомы хлора и водорода, а их взаимодействие может быть использовано для генерации лазерного излучения.

Впервые химический лазер, основанный на реакции между водородом и хлором, был разработан американскими исследователями. Однако им не удалось достичь успеха, поскольку затраты энергии на инициирование реакции, т. е. создание атомного хлора, во много раз превышали энергию лазерного возбуждения. Таким образом, данная реакция цепная, и в ней есть акт, дающий неравновесно возбужденные продукты, но она протекает с недостаточной скоростью. Поэтому для создания высокоэффективного химического лазера следует выполнить одновременно несколько условий, а именно: реакция, лежащая в основе такого лазера, должна быть быстрой, идти по цепному механизму и должна приводить к образованию неравновесных возбужденных молекул, колебательная энергия которых значительно превышает энергию поступательного и вращательного движений. Идея использования быстрых цепных реакций была выдвинута впервые советскими учеными. В настоящее время широкое применение нашли цепные реакции водорода или дейтерия с фтором, в результате которых образуются возбужденные молекулы HF или DF с неравновесным распределением энергии по колебательным степеням свободы. Излучение генерируется благодаря колебательным переходам в этих молекулах. Длина волны λ излучения для HF составляет 2,7—3,2 мкм, а для DF — 3,7—4,4 мкм. При добавлении оксида углерода (IV) к смеси дейтерия и фтора молекулы CO_2 забирают энергию у молекул DF и переизлучают ее в области 10 мкм. Сравнительно недавно в США был создан химический лазер, излучение в котором составляет 1,3 мкм. В его основу положена реакция молекулярного хлора с пероксидом водорода. Дело в том, что в растворе пероксид водорода диссоциирует на ионы H^+ и HO_2^- , которые активно реагируют с молекулами хлора. При этом взаимодействии возникает возбужденная молекула кислорода. Это так называемый синглетный кислород, в молекуле которого возбуждены не колебания, а долго живущие электронные состояния. Газообразный хлор пробулькивает через жидкую смесь пероксида водорода и гидроксида натрия, который

необходим для связывания продуктов реакции. Синглетный кислород поступает в резонатор лазера. К сожалению, синглетный кислород слишком долго находится в состоянии электронного возбуждения. Но есть выход. Синглетный кислород хорошо передает свою энергию атомному йоду, а тот в свою очередь испускает эту энергию в виде когерентного лазерного излучения. К числу наиболее распространенных химических лазеров относятся следующие: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2/\text{HCl}$, $\text{Cl}_2 + \text{HI}/\text{HCl}$, $\text{CO}_2 + \text{O}_2/\text{CO}$, $\text{H}_2 + \text{F}_2/\text{HF}$, $\text{CO} + \text{O}_2/\text{CO}_2$.

Химические лазеры могут работать в импульсном или непрерывном режиме. В первом случае используют относительно химически стабильную смесь реагентов, в которой действием ультрафиолетового излучения или электронным ударом инициируют быструю цепную реакцию, сопровождающуюся испусканием мощного импульса излучения. Импульсные химические лазеры весьма эффективны. Для создания мощного импульса когерентного излучения лазер из смеси водорода и фтора потребляет в 10 раз меньше энергии, чем импульсные лазеры других типов. Действие химического лазера в непрерывном режиме основано на реакциях при смешении химически активных газовых потоков высокой скорости; в этом случае происходит быстрая смена отработанных реагентов, и излучение генерируется непрерывно. Применение веществ, реагирующих друг с другом без инициирования (например, атомного фтора с молекулой водорода), позволило создать идеальные химические лазеры, работающие на химической энергии. Дополнительным преимуществом химических лазеров является возможность создания когерентного излучения с высокой мощностью. К этому следует добавить, что химическая энергия, используемая в лазерах, дешевле световой и электрической энергии. А это, в свою очередь, означает возможность создания экономичных и все более мощных лазерных систем.

Но вернемся к возможности использования лазерного излучения независимо от его происхождения. Максимальная мощность излучения в непрерывном режиме генерации лазеров достигает 10^5 В, а в импульсном режиме — 10^{13} В. Значение длин волн генерируемого излучения покрывает видимый диапазон, захватывая инфракрасную (до $2,6 \cdot 10^4$ нм) и ультрафиолетовую (до 370 нм) области. В настоящее время ведутся работы по расширению диапазона длин волн до 126 нм и рассматривается возможность создания лазерных источников рентгеновского γ -излучения.

Но перейдем к воздействию лазера на вещество. Поглощение энергии лазерного излучения может быть двух видов: резонансное или нерезонансное, в зависимости от того, совпадает или не совпадает частота излучения с частотой связи, ответственной за поглощение излучения веществом. Резонансное воздействие при условии высокой мощности, монохроматичности излучения и генерации импульса с требуемыми временными характеристиками позволяет в ряде случаев осуществить селективные как физические, так и химические процессы, в том числе фотохимическое

превращение, фотодиссоциацию и фотоионизацию. Применение резонансного поглощения в практике связано с решением задачи разделения изотопов и близких по химическим свойствам соединений. В настоящее время достигнуты существенные успехи в разделении изотопов урана, серы, бора, азота и других элементов. Метод экономически оправдан на начальной стадии обогащения смесей с низким содержанием извлекаемого компонента, а также в тех случаях, когда неоднократным воздействием достигается практически полное разделение изотопов (пример — разделение изотопов серы).

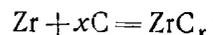
Рассмотрим, например, использование лазерного излучения в роли селективной «бунзеновской горелки» для разделения изотопов. Механизм ее действия основан на том, что изотопы различаются частотой колебаний в исходных молекулах. Обычно применения лазер на основе фтороводорода. Если в такую горелку поместить смесь обычного метанола CH_3OH и дейтерированного метанола CD_3OD в соотношении 1:1, то их нагревание происходит неравномерно. При введении брома обычный метанол сразу же реагирует, а дейтерированный вступает в реакцию значительно медленней. При мощности лазерного излучения 90 Вт/мин удается отделить 95% дейтерированного метанола. Под действием лазерного луча происходит газовый разряд, который приводит к образованию оксида азота (II) NO . Другими примерами применения лазера для инициирования различных процессов служат ценные реакции и реакции образования ацетилена.

Теперь немного о сути избирательного или селективного стимулирования химических реакций. Как известно, каждый атом или группа атомов в молекуле могут колебаться относительно некоторого положения равновесия. При этом собственные или характеристические частоты этих колебаний, зависящие как от массы, так и от энергии химической связи, для многих молекул лежат в инфракрасной области. При обычном нагреве, воздействующем на всю молекулу в целом, сильнее всего раскачиваются, иногда и разрываются наиболее слабые атомные связи. В итоге термические реакции в химии идут по каналу с наименьшей энергией активации. В отличие от этого реакции, стимулированные инфракрасным лазерным облучением, могут в принципе идти по любому наперед заданному каналу, в обход естественной химической активности вещества, т. е. возможно селективное стимулирование химических процессов. Это обусловлено высокой монохроматичностью и большой интенсивностью лазерного излучения. Если частота излучения лежит в инфракрасной области спектра и совпадает с одной из собственных частот внутримолекулярных колебаний, то произойдет резонансное раскачивание соответствующей атомной связи, что может привести к ее разрыву. В результате молекула или распадается на химически активные обломки или возбуждается настолько, что способна вступить в реакцию с другими молекулами без дополнительного притока энергии от теплового движения. Активными становятся те группы атомов,

которые при обычном нагреве (термодинамически равновесные условия) никогда не вступают во взаимодействие. Таким образом, возможно осуществление реакций, считавшихся прежде неосуществимыми. Новые реакции, новые вещества, новые методы разделения изотопов и ускоренное производство уже известных веществ — вот далеко не полный перечень того, что может дать применение инфракрасных лазеров в химии.

Перейдем теперь к нерезонансным воздействиям лазера на вещество, которое носит тепловой характер. Разумеется, что тепловые процессы возникают и при резонансном воздействии, если их продолжительность превосходит релаксационные процессы в веществе. Лазер является необычным источником энергии, который благодаря высокой плотности излучения способен обеспечить большие скорости нагревания и последующего охлаждения, а также высокие градиенты температуры. Для конденсированных сред скорости нагревания и охлаждения могут достигать соответственно 10^{10} и 10^8 °C в секунду, а градиенты температуры до 10^6 °C. Таким путем создается среда, существенно неравновесная, в которой осуществляется неравновесное протекание химических процессов и закалка продуктов реакции. Примером такой закалки может служить образование стекол на основе оксидов некоторых лантаноидов.

Рассмотрим тепловой механизм влияния лазерного излучения на протекание химической реакции в конденсированной среде на примере взаимодействия порошкообразных циркония и углерода.

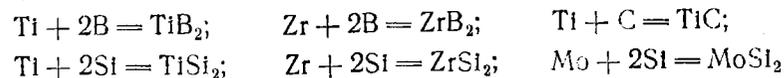


Состав продукта реакции, т. е. карбида циркония, может изменяться в широких пределах, $0,6 < x < 1$. Иначе говоря, карбид циркония является типичным соединением переменного состава. Реакция, записанная выше, является сильноэкзотермической. Если инициирование осуществлять воздействием импульсного лазерного излучения, то на поверхности полученного карбида можно различить участок, на который попало излучение (зона зажигания), остальная же часть образца является зоной горения. Очевидно, что продукты в зоне зажигания и в зоне горения различаются по составу. В зоне зажигания продукт получается в виде застывшего расплава, поскольку температура близка к температуре плавления карбида циркония, и, кроме того, этот продукт является однофазным. В зоне же горения, где высокая температура поддерживается не за счет энергии лазера, а выделяющейся теплотой реакции, остывание происходит в 100—1000 раз медленней. Таким образом, лазер оказывается инструментом для получения принципиально новых соединений и материалов.

С помощью импульсного лазера удалось получить аморфные тонкие пленки кремния, олова и меди.

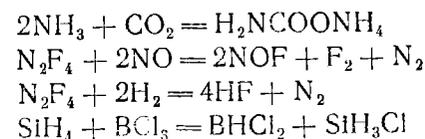
В лазерной технике есть и нерешенные задачи. Одной из них является измерение высоких температур, создаваемых воздействием лазерного излучения. Обычные методы контроля темпера-

туры в этом случае оказываются неэффективными. Ниже приведены реакции, осуществленные при тепловом воздействии лазерного излучения. Во всех этих процессах можно выделить три стадии.



Первая и вторая стадии протекают во время действия лазерного импульса, а условной границей между ними является момент достижения температуры плавления одного из компонентов. На нагрев поверхностного очага до температуры плавления расходуется немного больше половины энергии импульса, причем вклад теплового эффекта реакции в общий тепловой баланс несуществен. На второй стадии процесса оставшаяся энергия импульса расходуется в основном на плавление материала в поверхностном очаге. Третья стадия характеризуется переходом реакции в режим самораспространения. После окончания импульса останавливается продвижение фронта расплава. В очаге происходит охлаждение, а затем и кристаллизация. При этом освобождается энергия, которая путем теплопроводности передается в более глубокие слои образца. После прогревания слоя до необходимой глубины происходит «вспышка» реакции и ее распространение по мишени. В случае других экзотермических реакций для обеспечения инициирования необходимо формирование глубокого прогретого слоя. Итак, к моменту зажигания должен сформироваться достаточно глубокий прогретый слой вещества, который обеспечивает дальнейшее протекание реакции по всему объему образца. За время действия миллисекундного лазерного импульса подготовка прогретого слоя не успевает завершиться, и требуется дополнительный тепловой источник.

Импульсное лазерное воздействие способно инициировать и химические реакции, сопровождающиеся поглощением энергии, т. е. эндотермические процессы. В качестве примеров можно привести реакции, инициируемые излучением CO_2 -лазера с длиной волны 10,6 мкм:



Итак, воздействие лазерного излучения на вещество может инициировать химические реакции как по тепловому, так и по фотохимическому механизму. Поэтому техническое использование лазера связано как с физическими, так и с химическими превращениями материала, например газолазерная резка и сварка металлов, испарение веществ с целью нанесения пленочных покрытий, термическая обработка и легирование металлов и полупроводников. Весьма перспективным представляется применение

химических лазеров для анализа микропримесей в прозрачных средах, например в атмосфере. В настоящее время для этой цели применяются лазеры различных типов. Например, в спектре химических лазеров, работающих на смеси фтора с водородом или дейтерием, содержится около ста линий, многие из которых совпадают с линиями поглощения большого числа молекул как простых (воды, углекислого газа, угарного газа, метана, аммиака), так и более сложных (углеводородов, спиртов и т. д.). Измеряя ослабление лазерного излучения, прошедшего через среду с примесями названных веществ, удается определить их наличие при ничтожной концентрации (одна молекула примеси на 10^3 — 10^{10} молекул среды).

Такой анализ можно вести дистанционно: зондирующее излучение проходит через среду, а затем отражается от какого-либо объекта (здания, земной поверхности, конструкции) и возвращается в приемное устройство. Этот метод можно широко использовать для контроля загрязнений окружающей среды и особенно для контроля и управления технологическими процессами в промышленности.

Широкое применение химических лазеров в будущем тесно связано с энергетикой. В последнее время изучаются преимущества преобразования энергии сначала в химическую, а затем в другие ее виды. Но в таком случае чисто химический лазер выглядит наиболее естественным устройством, непосредственно преобразующим химическую энергию в лазерное излучение.

В настоящее время ведутся работы и по управляемому лазерному термоядерному синтезу. Химические лазеры, обладающие высокой энергетической эффективностью и дающие излучение высокой энергии и мощности, представляются наиболее перспективными для этих целей.

Ультразвуковые воздействия

Ультразвук как мощный источник энергии давно привлекает внимание исследователей, но до сих пор его возможности неоправданно мало используются в химии и химической технологии.

Как известно, ультразвуком называют упругие колебания сплошной среды (газы, жидкости, твердые тела), соответствующие диапазону частот от $2 \cdot 10^4$ — 10^8 Гц. Важной характеристикой ультразвуковых колебаний является их интенсивность — энергия, проходящая в 1 с через площадку в 1 м^2 перпендикулярно к направлению звуковой волны.

Серийно выпускаемая ультразвуковая аппаратура позволяет достигать интенсивности до нескольких киловатт на квадратный метр. Для сравнения отметим, что наибольшая интенсивность слышимых колебаний звукового диапазона, возникающих при орудийном залпе, не превышает $0,1 \text{ Вт/м}^2$.

Для получения упругих колебаний звукового и ультразвукового диапазона частот используют устройства, состоящие из двух

основных частей — генератора колебательных энергий и вибратора, преобразующего эту энергию в упругие колебания. Известны четыре основных типа акустических преобразователей: аэродинамические, гидродинамические, механические и электромеханические. Последние можно подразделить на электромагнитные, магнитострикционные и пьезоэлектрические.

Чтобы понять характер изменений в системах, подвергнутых ультразвуковому воздействию, следует отметить, что эти изменения существенны, когда ультразвуковые колебания соответствуют возникновению кавитационного режима. В данном случае под «кавитацией» понимают последовательно развивающиеся процессы образования полостей в жидких средах. Такие полости заполняются парами окружающей жидкости и растворенными в ней газами и мгновенно закрываются. При этом создается давление до 10^9 — 10^{10} Па, что в большинстве случаев приводит к разрыву химических связей. Разумеется, что описанные явления имеют место только при распространении в жидкости ультразвуковых волн большой интенсивности в местах разряжения. С кавитацией связано появление в облучаемой жидкой среде и значительных механических напряжений. В результате захлопывания кавитационных полостей в фазе сжатия внешней ультразвуковой волны возникают ударные волны с амплитудой, во много раз превышающей амплитуду внешней волны. При резонансе возникающие локальные давления в 10^5 раз превосходят гидростатические. Такие давления производят большие разрушительные действия. Наконец, в пульсирующих резонансных кавитационных пузырьках в зависимости от природы наполняющего их газа возникают локальные перегревы порядка нескольких тысяч градусов.

Таким образом, сущность действия ультразвука сводится к образованию кавитационных пузырьков, разрыв которых приводит к появлению огромных давлений, являющихся источником мощного воздействия и интенсификации физико-химических процессов.

С помощью ультразвука научились получать высокостабильные дисперсные системы и аэрозоли, осуществлять синтез сложных органических соединений и многие гидрометаллургические процессы. Установлено, что скорость и направление химических реакций, протекающих в жидких средах в ультразвуковом поле, зависят от природы газов, содержащихся в облучаемой среде. Например, в присутствии водорода в облучаемой воде ингибируются процессы окисления ионов иода, но одновременно иод атомизируется и энергично взаимодействует с водородом. Течение и скорость химической реакции в ультразвуковом поле можно регулировать путем насыщения озвучиваемой среды инертными газами. Последние усиливают процессы ионизации, в частности диссоциацию молекул воды. В ультразвуковом поле можно осуществить синтез аммиака, насыщая воду предварительно азотом и водородом. Под действием ультразвука в воде, насыщенной оксидом углерода (II) и водородом, образуется формальдегид; в

меняют в химической, цементной, угольной, горнорудной, фармацевтической, стекольной промышленности, а также в производстве металлокерамики, взрывчатых веществ, магнитных диэлектрических и полупроводниковых материалов. На изготовление только помольного оборудования ежегодно расходуется несколько миллионов тонн высококачественной стали.

Несколько слов о механизме измельчения. Твердые частицы в результате измельчения претерпевают сначала упругую, а затем пластическую деформацию, пока в каком-либо сечении напряжение не превысит предела прочности материала. Тогда происходит разделение частиц на более мелкие, которые разлетаются с определенной скоростью. Таким образом, механическая энергия расходуется на упругую и пластическую деформации, а также на образование новой поверхности в результате преодоления сил химической связи и кинетическое движение осколков.

Для повышения эффективности измельчения большое значение имеет открытый академиком П. А. Ребиндером эффект уменьшения прочности твердых материалов под влиянием поверхности активных веществ ПАВ.

Для измельчения твердых тел, обладающих заметной хрупкостью (практически все неметаллические продукты и материалы), чаще всего используют мельницы — шаровые, вибрационные, планетарные или струйные. К сожалению, все виды измельчения имеют общий недостаток, особенно ощутимый при обработке материалов, чувствительных к присутствию посторонних веществ. Речь идет о загрязнении измельчаемых реагентов или продуктов материалом мелющих тел и корпуса мельницы в результате их истирания. Это особенно нежелательно при получении особо чистых веществ для полупроводников, оптически прозрачной керамики и люминофоров.

Измельчение металлов, сплавов и пластмасс удается эффективно осуществить только при низких температурах — криоизмельчении (криопомоле). Материалы при низких температурах перестают быть пластичными. Криоизмельчение, криопомол, осуществляемый чаще всего в среде жидкого азота, сейчас широко применяют при утилизации металлолома, отходов, возникающих при накоплении использованных полимерных материалов, а также для получения биологически активных препаратов, взрывчатых веществ и ультрадисперсных металлических или полимерных порошков.

Изменение размера частиц не является единственным результатом механического воздействия. Помимо измельчения частиц, происходят изменения кристаллической структуры и энергетического состояния поверхностных слоев частиц, возникают контактные разности потенциалов, наблюдается эмиссия (испускание) электронов. Например, при измельчении карбонат кальция из стабильной модификации (кальцит) переходит в метастабильную (арагонит), а на поверхности частиц кварца возникает тонкий аморфизованный слой с аномально высокой химической актив-

ностью. На основе известково-песчаных смесей, подвергнутых механической активации, удалось получить новый строительный материал — силкальцит.

Явление разделения электрических зарядов при механическом воздействии известно с глубокой древности. Статические генераторы, основанные на разделении зарядов, используются для ускорения элементарных частиц. Контактные разности потенциалов могут возникать при трении как разнородных, так и одинаковых твердых тел. Образование зарядов происходит путем перехода свободных электронов (металлы, полупроводники) или слабо связанных ионов (диэлектрики). В любом случае возникает дипольный слой, который при разделении поверхностей разрывается так, что поверхности оказываются заряженными. Их разряд сопровождается холодным излучением (триболюминесценция) или химическими изменениями. Примером может служить спонтанный распад (взрыв) азид свинца (PbN_3) при кристаллизации из раствора из-за накопления электрического заряда на поверхности.

Первые попытки объяснить химизм процессов, происходящих при механической обработке твердых тел, были сделаны известным французским ученым М. Бертло. Согласно его модели при механической обработке в местах контакта частиц возникают зоны локального перегрева, в которых происходят химические реакции. Однако «тепловая» модель Бертло оказалась несостоятельной. Например, в ряду однотипных неорганических солей (хлораты, броматы, нитраты различных щелочных металлов) механическая стабильность изменяется вне связи с термической стабильностью, что противоречит модели Бертло.

Более совершенной является «плазменная» модель Тиссен. Тиссен попытался с единых позиций объяснить все проявления механического активирования, включая искажения и разрушения кристаллической решетки, фазовые превращения и триболюминесценцию, экзоэмиссию электронов, химические превращения. Согласно модели Тиссена на границе двух сталкивающихся тел возникает область высокого беспорядка, в которой непрерывно образуются дислокации, концентрирующиеся в поверхностном слое (рис. 11). Между двумя сильнодеформированными поверхностными слоями образуется плазма, которая испускает электроны и световые волны. Благодаря состоянию возбуждения в области плазмы происходят химические реакции и перенос вещества между со-

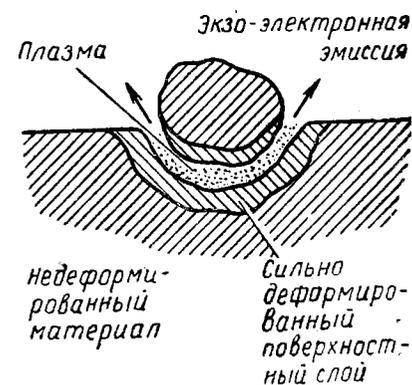


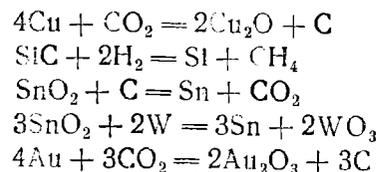
Рис. 11.

Схема механохимических процессов по Тиссену.

ударяемыми телами. Так, если ударять оловянную пластину стальными шарами, то не только мягкое олово переходит в твердую сталь, но и поверхность олова покрывается атомами железа.

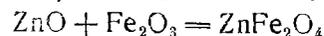
Различают два вида механического активирования — статическое и динамическое. Первый вид активирования связан с возникновением замороженных состояний, которые могут сохраняться длительное время и после устранения воздействия. Второй вид кратковременен и проявляется только непосредственно во время подвода механической энергии.

Сейчас известно огромное число реакций, интенсивность и даже направление которых зависит от степени механических воздействий. К ним относятся реакции окисления и гидрогенизации, термического и двойного разложения, гетерогенного катализа и адсорбции. Показано, например, что реакции

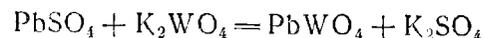


для которых стандартное значение энергии Гиббса ΔG_{298}^0 положительно, могут иметь место при механическом активировании, если подводится достаточное количество энергии ΔG_M^0 , так что $\Delta G_M^0 > \Delta G_{298}^0$, а следовательно, суммарное изменение энергии Гиббса процесса $\Delta G^0 = \Delta G_{298}^0 - \Delta G_M^0 < 0$.

Очень часто механическое активирование позволяет значительно интенсифицировать гетерогенные процессы, которые термодинамически возможны, но кинетически крайне затруднены, примером могут служить процессы образования ферритов

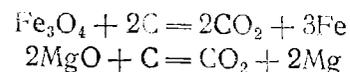


обменные реакции



Процессы хлорирования кремния, титана, бора становятся возможными при комнатной температуре только в механическом активированном состоянии.

Реакции



протекающие с заметной скоростью при 940 и 2550 °C соответственно, благодаря механической активации становятся возможными при 650 и 2100 °C.

Важной особенностью механических реакций является непрерывное обновление поверхности твердых фаз, в результате чего реакции становятся малочувствительны к отравлению. Известно, что процесс образования $\text{Ni}(\text{CO})_4$ из металлического никеля и

оксида углерода (II) очень чувствителен к присутствию кислорода, который блокирует активные центры на поверхности никеля, препятствуя основной реакции. При механической активации никеля и оксида углерода (II) тормозящее действие малой концентрации кислорода значительно ослабляется за счет постоянного возобновления контактов между твердофазными реагентами. Диффузионные затруднения, связанные с тормозящим действием продуктов реакции, устраняются, а реакция протекает постоянно в кинетической области (например, восстановление оксида олова (IV) твердыми восстановителями).

Плазменная модель позволяет понять, почему механические возбуждения в ряде случаев изменяют направление химических превращений. Например, при измельчении природного карбоната железа — сидерита происходит декарбонизация. Причем в зависимости от условий проведения процесса образуется оксид железа (III) в вакууме, оксид железа (III) на воздухе или гидроксид железа (III) в присутствии влаги.

При механическом воздействии на карбонат-ионы CO_3 становится энергетически выгодным их распад на молекулы CO_2 и ионы кислорода. Причем последние валентно связываются с металлическими ионами. При измельчении карбонатов в вакууме оксида углерода (IV) выделяется на порядок больше, чем при атмосферном давлении. Аналогичным образом измельчение нитратов приводит к их разложению до нитритов (в случае щелочноземельных металлов) или до металлоксидов и азота (при измельчении нитратов лантана или скандия).

Причиной механической активации химических процессов не всегда является возникновение плазмы. В некоторых случаях при трении скольжения температура в местах контакта может превысить эвтектическую, и локально образуется жидкая пленка, облегчающая химическое взаимодействие или спекание. Интенсификации процесса способствует и то обстоятельство, что наряду с повышением температуры локальных объемов происходит импульсное повышение давления.

В химии и химической технологии большое значение имеет активирование твердых веществ путем предварительной механической обработки. Эта обработка (статическое активирование) ведет к измельчению частиц — диспергированию, образованию различных дефектов и частичному химическому взаимодействию с окружающей средой. Благодаря диспергированию, если ему подвергаются одновременно несколько реагентов, создаются благоприятные условия для более тесного контакта. Сверхтонкое измельчение способствует и спеканию, т. е. процессу получения плотных и прочных изделий из порошков, предварительно подвергнутых формованию под давлением.

Измельчение под влиянием трения и удара не единственный вид механического активирования. Например, активирование химических процессов с участием металлических реагентов может быть достигнуто холодной обработкой последних. Появляющиеся

при холодной обработке мартенсита (твердого раствора углерода в железе) дефекты кристаллической решетки способствуют предотвращению образования карбидов.

Холодная обработка как способ инициирования твердофазных реакций иногда применяется и к неметаллическим реагентам. Так, при прокатке смеси оксидов железа и молибдена с карбонатом кальция происходит реакция со взрывом. Химический синтез неорганических веществ при ударном сжатии впервые был предложен 20 лет назад, когда японским исследователям с помощью этого метода удалось получить феррит цинка из смеси соответствующих оксидов. Несколько позже метод ударного сжатия позволил синтезировать карбиды титана, вольфрама и алюминия из порошков простых веществ. Было обнаружено, что химическое взаимодействие, инициированное ударным сжатием, часто сопровождается быстрым выделением теплоты и соответствующим ему повышением температуры. Это может изменить структуру и состав продуктов взаимодействия. Например, при ударном сжатии смеси оксида европия (III) и воды образуется не гидроксид, как в обычных условиях, а оксигидрат $\text{EuO}(\text{OH})$.

Метод ударной волны имеет особые преимущества в неорганических синтезах, для осуществления которых традиционные методы либо требуют длительного времени, либо не могут быть использованы из-за разложения реагентов или продуктов при высоких температурах, необходимых для данного химического взаимодействия. В этом смысле особый интерес представляют синтезы ферритов, силикатов и гранатов, которые при обычных условиях исключительно трудоемки. Интересным примером, иллюстрирующим эффективность ударного сжатия, является реакция следующего типа: $2\text{KX} + \text{PtY}_2 = \text{K}_2\text{PtX}_2\text{Y}_2$, где X и Y — галогены.

Метод ударного сжатия позволил синтезировать из порошкообразных простых веществ интерметаллические соединения типа Nb_3Sn , NbAl_3 , обладающие сверхпроводимостью, а также получить разнообразные твердые растворы из индивидуальных солей, как например $\text{KCl} - \text{KBr}$, $\text{NH}_4\text{Br} - \text{CsBr}$, $\text{RbCl} - \text{CsCl}$ и др. До сих пор остается открытым вопрос о том, насколько завершаются химические превращения за короткий промежуток действия взрывной волны. Однако уже сейчас ясно, что сверхвысокие давления (от 10^9 до 10^{12} Па) и температуры (от нескольких сотен до десятков тысяч градусов), создаваемые при ударном сжатии реакционной смеси, благоприятствуют протеканию самых разнообразных химических процессов. Не исключено, что метод взрывного воздействия со временем будет широко использован для получения материалов со специальными магнитными, электрическими и оптическими свойствами.

Низкотемпературные воздействия

Принято считать, что если химическая реакция не идет при комнатной температуре, следует попытаться инициировать ее благодаря нагреву. Однако это не всегда справедливо. Более века

назад были найдены химические реакции, скорость которых вопреки обычным представлениям увеличивалась не при нагреве, а при охлаждении. Это означает, что энергия активации, т. е. величина E , в уравнении Аррениуса имеет отрицательное значение

$v = ke^{-\frac{E}{RT}}$. Учитывая, что энергия активации — это энергия реакционноспособной молекулы, невозможно представить себе, что величина E меньше нуля.

Эту аномалию удалось объяснить, когда обнаружили, что низкотемпературное инициирование процесса связано с образованием термически нестойких молекулярных комплексов, способствующих данному направлению химического процесса. Понижение температуры по-разному влияет на механизм сопутствующих друг другу взаимодействий. С наибольшей вероятностью при низкой температуре осуществляется процесс с наименьшей энергией активации. Поэтому понижение температуры в подобных системах может привести одновременно к двум желательным результатам: во-первых, благодаря изменению механизма образования основного продукта облегчается процесс его накопления через низкотемпературные молекулярные комплексы и, во-вторых, подавляются побочные процессы, как правило, характеризующиеся более высокой энергией активации. В конечном счете реализуется высокоселективный химический процесс.

Природный холод издавна использовался для замораживания грунтовых вод, консервации пищи и закалки стали. Явление замораживания воды при быстром испарении ее в вакууме позволило Д. Лесли (1810 г.) построить первую установку по получению искусственного льда, а в 1875 г. К. Линде создал аммиачную компрессорную холодильную машину, положившую начало современной криогенной технологии, использующей температуры ниже 120 К. Интенсивное развитие холодильной техники сделало холод в настоящее время экономически и технически доступным в больших масштабах, а фундаментальные исследования в области криохимии и криофизики (т. е. химии и физики низких температур) открыли перспективы для создания разнообразных химических-технологических процессов с использованием низкотемпературных воздействий.

В химии и химической технологии, как правило, используют низкие температуры в диапазоне от 270 до 120 К (умеренный холод) и сравнительно редко температуры ниже 120 К (глубокий холод). В лабораторных условиях для получения умеренного холода используют смеси льда с солями, кислотами или щелочами, в которых охлаждение достигается за счет плавления льда. Более низкие температуры порядка 200 К получают, применяя охлаждающие смеси твердой углекислоты (сухой лед) со спиртом или эфирами. Наконец, для получения низких и сверхнизких температур в технических масштабах используют процессы расширения сжатых газов, термоэлектрические явления или адиабатическое размагничивание, реализуемые в специальных холодильных ма-

шинах. Применение низкотемпературных воздействий позволяет решить ряд принципиально важных задач, в том числе перевести атомы или молекулы в электронное состояние, невозможное при обычных температурах; реализовать специфический механизм взаимодействия с участием молекулярных комплексов; выделить продукты взаимодействия, термодинамически или кинетически стабильные только при низких температурах.

Исключительно большой интерес вызвало открытие аномально высокой реакционной способности молекул в упорядоченных системах (формальдегид, стирол) при температурах, близких к абсолютному нулю. Этим эффектом (так называемым туннельным переходом) можно объяснить принципиальную возможность образования сложных органических молекул в условиях космического холода (предбиологическая эволюция).

Говоря о перспективности использования холода в химии и химической технологии, условно выделяют три направления: 1) низкотемпературное воздействие выступает самостоятельно, т. е. не сопровождается другими, нетривиальными физическими воздействиями; 2) холод комбинируется с нагревом; 3) холод комбинируется с другими экстремальными физическими воздействиями.

В первом направлении наибольшего успеха удалось достичь, применяя холод в разделении газовых смесей. К ним относится в первую очередь низкотемпературная ректификация жидкого воздуха в производстве азота и кислорода. В последнее время значительно возрос интерес и к жидкому водороду. Последний перспективен для использования в криогенных системах, поддерживающих сверхпроводящее состояние сплавов в линиях электропередач. Кроме того, жидкий водород можно использовать в качестве химического реагента низкотемпературных процессов и чистого источника энергии, начиная с пассажирского транспорта и кончая космическими ракетами. При получении высококачественных смазочных масел из них предварительно вымораживают примеси парафина. Процессы фракционированной кристаллизации на холоду используются в производстве солей и минеральных удобрений, а также многих органических продуктов, включая фенол, салициловую кислоту, сульфокислоты, ядохимикаты, нафталин и красители. Широким фронтом ведутся работы по созданию экономически оправданной криотехнологии опреснения морской воды. Холод в огромных масштабах используется в основной химической промышленности при получении аммиака и углеаммиакатов, при каталитической конверсии метана, катионной полимеризации изобутилена и его сополимеризации с диенами с целью получения стереорегулярных каучуков с заданными свойствами.

Рассмотрим более подробно некоторые из этих процессов, в первую очередь синтез аммиака. Исходным сырьем для синтеза аммиака служит атмосферный воздух, из которого выделяют азот и природный или коксовый газ, являющийся источником водорода. Оба процесса осуществляют при низких температурах.

Полученная тем или иным способом азото-водородная смесь, прежде чем поступить в колонну синтеза, должна быть тщательно очищена от примесей свободного и связанного кислорода (O_2 , CO , CO_2 , H_2O) и серы (H_2S , меркаптаны), которые являются сильными ядами для катализаторов. Самый эффективный метод очистки основан на пропускании азото-водородной газовой смеси через жидкий азот. В результате все примеси конденсируются. Холод используется и на конечной стадии процесса для отделения аммиака из реакционной смеси путем охлаждения.

При использовании холода для синтеза аммиака побочным, но чрезвычайно важным продуктом является дейтерий, получаемый ректификацией жидкого водорода. Современный завод синтетического аммиака производительностью 1 млн. т в год перерабатывает такое количество водорода, из которого методом низкотемпературной ректификации можно выделить столько дейтерия, что его будет достаточно, чтобы обеспечить тяжелой водой атомную электростанцию мощностью 1 млн. кВт·ч.

Низкотемпературная кристаллизация широко применяется для разделения ароматических углеводородов, получаемых в процессе каталитического риформинга. Методами селективной экстракции удается отделить бензол и толуол от ксилольной фракции, содержащей три изомера ксилола и этилбензол (см. табл. 10).

Таблица 10. Состав компонентов ксилольной фракции

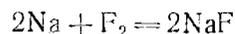
Компонент	Содержание (по массе)	Температура, К	
		кипения	плавления
Этилбензол	15—25	409,4	178,1
<i>пара</i> -Ксилол	12—22	411,5	286,4
<i>мета</i> -Ксилол	35—45	412,3	226,3
<i>орто</i> -Ксилол	15—25	417,6	248,1

Из данных, приведенных в таблице, видно, что *орто*-кислол и этилбензол можно выделить из смеси методом ректификации ($\Delta T_{\text{кип}} \approx 8$ К и $\Delta T_{\text{плав}} \approx 70$ К). Что же касается разделения смеси *пара*-кислола и *мета*-кислола, то его целесообразно проводить методом фракционированной кристаллизации при пониженных температурах ($\Delta T_{\text{кип}} \approx 0,8$ К, $\Delta T_{\text{плав}} \approx 60$ К).

В рассмотренных выше примерах холод используется для реализации процессов, в которых понижение температуры приводит к изменению агрегатного состояния вещества, иначе говоря, эффективность использования холода основана скорее на физических, чем на химических, явлениях.

Первые исследования по осуществлению химических реакций при низких температурах были выполнены Дж. Дьюаром, который изучал низкотемпературное взаимодействие щелочных метал-

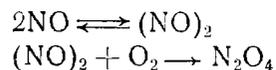
лов, сероводорода и иодоводорода с жидким кислородом. И хотя эти исследования интенсивно продолжались, сейчас известно лишь немного химических реакций, которые происходят при низких температурах самопроизвольно, без специального инициирования. К ним относятся в первую очередь реакции с участием молекулярного фтора. Например, реакция, происходящая при температурах ниже 85 К



Другой пример — взаимодействие



для которого в интервале температур 83—90 К характерно сильное возрастание скорости с понижением температуры. Объясняется это явление тем, что стадией, определяющей скорость реакции, является взаимодействие между молекулами кислорода и димерами (NO)₂, которые образуются из молекул оксида азота (II) с выделением теплоты. Процесс можно представить схемой

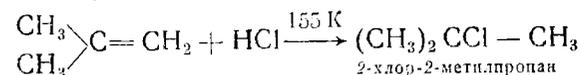
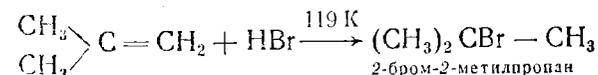
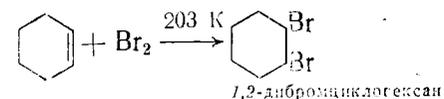
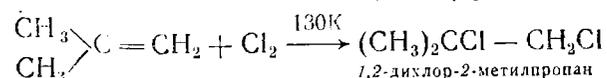
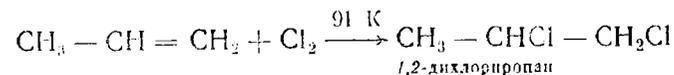


Естественно, что концентрация продукта димерных молекул из оксида азота (II) увеличивается с понижением температуры. Если скорость этого процесса больше скорости уменьшения числа столкновений, происходящего с понижением температуры, то общий температурный коэффициент будет иметь отрицательное значение, т. е. формально реакция имеет отрицательное значение энергии активации.

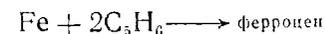
Основной особенностью таких самопроизвольно протекающих при низких температурах реакций является то, что энергия для инициирования процесса черпается из самой системы, а не подводится от дополнительного источника, как это характерно для иницируемых реакций.

Другой источник инициирования — наличие высокой равновесной концентрации активных частиц (атомов, радикалов), которая возникает в некоторых системах в результате самопроизвольного обмена энергии при соударении молекул. Например, высокой реакционной способностью при низких температурах обладает молекулярный фтор, характеризующийся аномально высокой величиной энергии атомизации.

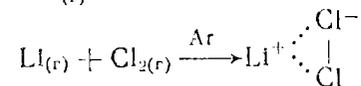
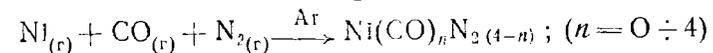
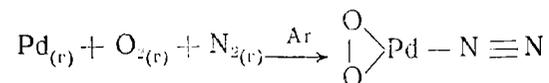
Наконец, особая форма инициирования связана с изменением характера химической связи в молекулах реагентов (N₂O₄ и N₂O₅) при изменении их агрегатного состояния, происходящего с понижением температуры. Активация молекул за счет усиления межатомного взаимодействия в бинарных системах происходит, например, при образовании молекулярных комплексов или комплексов с переносом заряда, что наблюдается в реакциях галогенирования и гидрогалогенирования олефинов:



Исключительные перспективы в области органического и неорганического синтеза открылись в связи с развитием препаративной и матричной криохимии, которые первоначально развивались самостоятельно, а теперь тесно переплелись и дополняют друг друга. В препаративной криохимии используется низкотемпературная соконденсация получаемых при высоких температурах активных частиц со стабильным химическим соединением. Примером может служить соконденсация паров переходных металлов и мономера циклопентадиена с образованием соединений сэндвичевого типа.

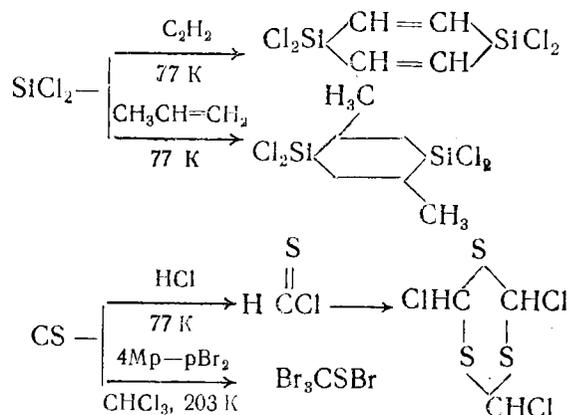


Матричная криохимия основана на низкотемпературной соконденсации активных частиц с избытком инертного вещества. Последующие химические превращения вызываются конденсацией дополнительного реагента, нагревом или облучением. Матричная криохимия, как правило, связана с необходимостью использования более низких температур жидкого гелия, без которых невозможна стабилизация активных частиц в конденсате. Метод матричной изоляции, созданный первоначально только для стабилизации химически активных частиц с целью их идентификации и физико-химического исследования, в последнее время стал основой так называемого матричного синтеза. Этим методом удалось, как по заказу, получить молекулы NiN₂, PdO₂, XeCl₂, Pt(CO)₄ и многие другие с необычным типом химической связи и осуществлять такие реакции, как, например,



Любой синтез начинается с получения активных частиц — атомов, хотя могут быть использованы также и молекулы, содержащие атомы элементов в необычно низкой степени окисления (BF, BCl, CS, Si, SiS и др.), координационно-ненасыщенные частицы (FeCl₂, CuCl, B₂O₂ и др.) и напряженные или ненасыщенные органические соединения (CH₂=SO₂, CH₂=S(CH₃)₂ и др.).

Ниже приведены примеры криохимических синтезов с участием короткоживущих активных частиц SiCl₂ и моносульфида углерода:



Исключительно перспективны криохимические процессы (реакции изомеризации, гидрирования и диспропорционирования органических соединений), катализируемые атомами тяжелых переходных металлов, получаемых, в свою очередь, криоохлаждением их паров. Достаточно упомянуть об изомеризации олефинов под влиянием родия или рения, о гидрировании олефинов с образованием алканов (катализатор — закаленный атомный палладий), о полимеризации бутена-2, ведущей к образованию эластомера с очень высоким выходом (катализатор — пары марганца). Переход к технологическим масштабам использования атомных металлов существенно тормозится трудностями испарения больших количеств высококипящих металлов. Использование электронной пушки или лазеров для интенсификации испарения нежелательно из-за неконтролируемых побочных процессов в субстрате. В настоящее время созданы лишь образцы серийных установок для криохимических синтезов.

Перейдем теперь к процессам, в которых комбинируются низкое и высокотемпературное воздействия. К их числу относится криохимическая технология твердофазных материалов, в которой глубокое охлаждение используется для предотвращения образования неконтролируемых промежуточных и целевых продуктов и управления их свойствами. Основной процесс криохимической технологии твердофазных материалов — заморажива-

ние растворов компонентов, обеспечивающее максимально быстрое отверждение как растворителя, так и растворенных веществ. Это позволяет сохранить в твердой фазе высокую химическую гомогенность, присущую исходному раствору. Полученный в форме криогранул продукт дегидратируется методом сублимационной сушки или криоэкстрагирования. Затем он подвергается термобработке для получения химически однородных дисперсных продуктов с высокой реакционной способностью и способностью к спеканию. Идея криохимической технологии твердофазных материалов, зародившаяся свыше двадцати лет назад в Московском государственном университете и впервые реализованная там же при синтезе ферритов, легла теперь в основу прогрессивной технологии керамических электролитов и композитов, оптически прозрачной и пористой пьезокерамики, твердого ракетного топлива, катализаторов и адсорбентов. Использование криохимической технологии при получении оксидной керамики позволяет снизить температуру образования сложных оксидных фаз и температуру спекания, устранить необходимость использования материалов при формировании, облегчить получение высокоплотной керамики с однородной, мелкозернистой структурой, стабилизировать эксплуатационные характеристики и повысить выход высококачественной продукции.

Как отмечалось ранее, комбинация холода с другими, и особенно с экстремальными, воздействиями исключительно перспективна в технологическом отношении. Здесь следует напомнить прежде всего о низкотемпературных процессах радиационно- и фотоницированной полимеризации твердых фаз, в первую очередь о ионной полимеризации, которая в присутствии комплексообразователей типа протонных или апротонных кислот протекает по механизму «живых цепей». Явление изотопной селективности фотохимических реакций при низких температурах может уже в ближайшем будущем быть использовано для синтеза обогащенных определенными изотопами соединений.

Комбинированное применение низких температур и высоких давлений позволило осуществить твердофазную полимеризацию соединений, не полимеризующихся в жидкой фазе. К сожалению, широкому комбинированному применению низких температур и высоких давлений препятствуют технические трудности, которых в ряде случаев удалось избежать, используя квазигидростатический режим (сжатие при умеренных температурах с последующим быстрым замораживанием системы). Большой интерес представляют исследования, показавшие возможность сжатия веществ за счет их сравнительно слабого нагрева при низких начальных температурах. Предполагается, что осуществление этого принципа приведет к возможности сжатия до $1 \cdot 10^5$ МПа и выше.

Перспективны низкотемпературные синтезы, активируемые электроразрядом и взрывом. Например, процессы, происходящие в смесях жидких азота, кислорода и брома и приводящие к образованию Br₂O₃, N₂O₃, BrO₃·3NO₂. Еще большего внимания заслу-

живают эксперименты, в которых при облучении электронами жидкого кислорода и его смесей с азотом были получены озон и оксид азота (II).

Криохимия необычных физических воздействий тесно связана с изучением космических явлений. Межзвездное пространство, в котором большая часть вещества находится в сильно разреженном состоянии (менее 10 частиц в 1 см^3) с кинетической температурой ниже 100 К, подвергается различным типам радиации. Последняя вызывает образование и разрушение молекулярных комплексов, недостаточно пока изученных. В межзвездном пространстве обнаружены различные радикалы (например, OH) и органические соединения, в том числе молекулы метилового спирта, муравьиной кислоты, формамида, а также полимеров на основе формальдегида. Перспективность космической технологии в известной мере связана с тем, что космос обеспечивает возможность низкотемпературного воздействия с явлением невесомости, что в свою очередь позволяет устранить процессы расслоения в системах из разнородных компонентов и получить высокопористые металлы с исключительно равномерным распределением микропор, гомогенные сплавы металлов, распадающиеся в условиях земного притяжения, и композиты из необычного сочетания матриц и наполнителей. Вместе с тем криокристаллизация в условиях невесомости оказалась не столь простым процессом, как предполагалось первоначально.

Перспективы использования холода в технологии тесно связаны с выполнением Продовольственной программы страны. Сейчас не вызывает сомнений, что криоконсервирование продуктов биологического происхождения, и в первую очередь пищевых продуктов, является прогрессивной тенденцией, которая сдерживается лишь недостаточным масштабом холодильного хозяйства страны. Особого внимания заслуживает технология сублимационного консервирования (сушки) для сохранения биологически ценных продуктов (мясо, рыба, овощи, фрукты, молоко, кофе, чай, соки и др.). В отличие от традиционных методов консервирования продукты сублимационной сушки характеризуются малой удельной массой и быстрым восстановлением качества. Большое значение в животноводстве имеет технология криоконсервирования генетического материала, а в растениеводстве — технология замедления всхожести семян и корнеплодов путем низкотемпературной обработки. В биологии и медицине исключительно важна технология консервирования крови, материнского молока, спинного мозга, разработка эффективных криопротекторов, исключающих кристаллизацию в биологических жидкостях при их замораживании, а также применение холода для разрушения злокачественных опухолей кристаллизующимся льдом. Тесная взаимосвязь физических, химических и биологических явлений позволяет утверждать, что исследование эффекта криовоздействия в любой кон-

кретной области может привести к фундаментальным открытиям, что в свою очередь необходимо для создания технологии будущего.

Схема криохимической технологии



Химия высоких и сверхвысоких давлений

80 лет назад в Германии был пущен завод по производству синтетического аммиака, который на протяжении многих лет оставался крупнейшим в мире предприятием, применявшим высокие давления (синтез аммиака осуществлялся при давлении 30 МПа и температуре 600 °С).

Следующим достижением было создание установки для получения метанола (30 МПа, 400 °С) и установки для гидрогенизации угля (давление до 70 МПа).

В процессах полимеризации этилена в настоящее время используют давление от 150 до 200 МПа. В течение последних

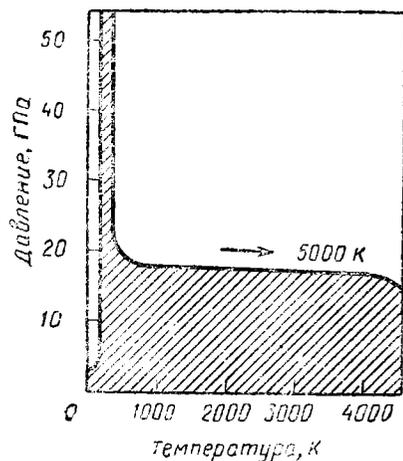


Рис. 12.

Пределы давления и температуры, достигнутые в статических экспериментах по химическому синтезу.

В динамических условиях при помощи ударных волн можно создавать давление до 100 000 МПа, но в течение очень коротких промежутков времени (10^{-6} с).

Для осуществления химических процессов при высоких и сверхвысоких давлениях создана специальная аппаратура. Ее устройство зависит от агрегатного состояния реагирующей системы. Большие трудности, например, возникают, когда в автоклавах осуществляют высокотемпературные синтезы кислородсодержащих соединений, способных к диссоциации. Чтобы предотвратить диссоциацию, газовое давление в автоклаве создают с помощью компрессора. В качестве источника кислорода иногда используют оксид хрома (VI) или оксид марганца (IV), равновесное давление диссоциации которых при 700°C достигает 10^3 – 10^5 МПа. В установках высокого давления газовой фазы были синтезированы многие полупроводники (монокристаллы GaP, ZnS, NiS), разнообразные ферриты со структурой шпинели и граната, кристаллы черного фосфора и тригонального селена. В системах с высоким давлением жидкой фазы удалось осуществить многочисленные гидротермальные синтезы, основанные на значительном повышении растворимости тугоплавких материалов в воде при повышенных температурах и давлениях. Однако растворяющая способность чистой воды еще недостаточна для эффективной кристаллизации тугоплавких соединений. Ее можно значительно повысить, добавляя к раствору определенные комплексобразующие реагенты (например, гидроксиды щелочных металлов или хлорид аммония). Мощным стимулом для развития гидротермальных методов послужила потребность

15–20 лет применение высоких и сверхвысоких давлений (СВД) для синтеза материалов и выращивания кристаллов значительно возросло. При этом дело не ограничилось только процессами, протекающими в твердом состоянии, в области которых своеобразным стимулом послужили успехи в синтезе искусственных алмазов и исследования, связанные с ракетной техникой.

В настоящее время в промышленных установках создаются давления вплоть до 500 МПа. Рекордное статическое давление при комнатной температуре соответствует 60 000 МПа, а с повышенном температуры предельно достигаемые давления повышаются в соответствии с диаграммой на рисунке 12.

электронной техники в монокристаллах кварца. Типичная схема аппарата для гидротермального выращивания кристаллов представлена на рисунке 13.

Подлежащее кристаллизации исходное растворяющееся вещество помещают на дне цилиндрического автоклава. Над ним установлен перфорированный металлический диск или экран, который отделяет зону растворения от зоны роста кристалла, а в верхней части автоклава подвешивают соответствующим образом ориентированные заправочные монокристаллы. В автоклав заливают до желаемой степени заполнения подходящий растворитель и затем помещают в печь, в которой зона растворения нагревается до более высокой температуры, чем зона роста. Перенос тепла в этой системе осуществляется главным образом с помощью конвекционных потоков жидкости, поэтому разделяющий экран эффективно обеспечивает разность температур между зонами.

Большой интерес представляют неорганические системы в автоклавах, когда вместо воды используются жидкие аммиак, оксид серы (IV) или иодоводород. Например, аммонотермальные системы позволили вырастить монокристаллы AlN, Se из многочисленных амидов и имидов.

Гидротермальная обработка в автоклавах широко используется для щелочного вскрытия полиметаллических руд.

Роль высоких давлений не ограничивается предотвращением процессов высокотемпературной диссоциации (автоклавы с газовой средой) или выращиванием монокристаллов (автоклавы с жидкостями). Высокое давление действует на электронные оболочки атомов и молекул, существенно изменяя их реакционную способность. Вследствие сильного сжатия атомов подвижность электронов изменяется таким образом, что ионные связи превращаются в ковалентные, а при давлении примерно 10^5 МПа образуются металлические связи. Эти изменения существенно сказываются на свойствах веществ. Например, сталь при давлении 1200 МПа становится эластичной, как каучук, а элементарная сера, которая в обычных условиях является идеальным диэлектриком, при давлении 40 000 МПа проводит электрический ток.

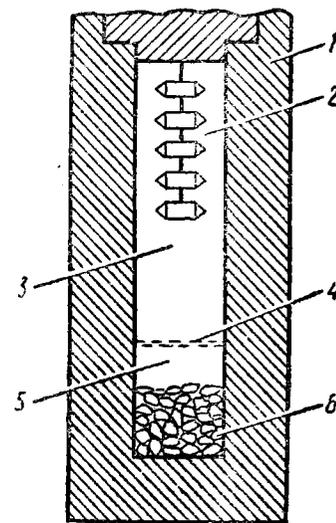


Рис. 13.

Схема установки, применяемой при гидротермальном методе выращивания кристаллов, основанном на разности температур: 1 — автоклав; 2 — заправочные или растущие кристаллы; 3 — зона роста (T_1); 4 — экран; 5 — зона растворения (T_2); 6 — питатель.

В условиях СВД почти любое вещество можно перевести в металлическое состояние. Недавно таким путем был получен металлический водород. Для этого потребовалось давление 0,3 млн. МПа, созданное в результате взрыва. Исключительно важным свойством металлического водорода является его способность сохранять сверхпроводящее состояние вплоть до 100 К, тогда как обычные сплавы утрачивают это состояние уже при 20 К. Но это еще не все. Применение экстремальных давлений приводит к необычным химическим взаимодействиям. Нитрат кальция при 1300 МПа и 800 °С получается непосредственно из азота, кислорода и оксида кальция. Синтез аммиака в присутствии оксида углерода (II) и сероводорода при 450 МПа и 800 °С проходит почти со 100%-ным выходом. Металлический цинк, обработанный при давлении 900 МПа, становится устойчивым к действию серной кислоты. Большой интерес представляют и процессы изомеризации углеводородов. Под влиянием высоких давлений можно получать достаточно однородный состав продуктов.

Для проведения реакций при высоких и сверхвысоких давлениях требуется создание специальных аппаратов, например многослойных металлических реакторов. Наилучшими конструктивными материалами являются карбид вольфрама и кобальт, которые при низких температурах выдерживают давление вплоть до 1500 МПа.

Проблема герметизации автоклавов обычно решается с помощью природного стеатита ($4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) или специальных искусственных смол.

До сих пор важной задачей химии СВД является синтез алмазов, доля которых на мировом промышленном рынке превышает сейчас 70%. По производству и потреблению синтетических алмазов наша страна занимает первое место в мире. Более десяти тысяч предприятий использует алмазный инструмент, причем наша промышленность производит около трех тысяч разнообразных типов такого инструмента, от крошечных волоочильных устройств диаметром 1 мкм до огромных режущих дисков.

Сырьем для промышленного синтеза алмазов служит графит, катализаторами превращения — металлический никель, смесь никеля, железа и хрома или карбида железа Fe_3C с графитом. Чаще всего графит растворяют в катализаторе, а затем кристаллизуют алмазы при давлении 5000 МПа и температуре 1400—1600 °С. В результате получают очень мелкие кристаллы алмаза, размер которых колеблется от 0,1 до 1 мм. Такие камни используются только для промышленных целей. Более крупные кристаллы алмаза получают путем перекристаллизации из расплавленного катализатора. Метод перекристаллизации используют в настоящее время для получения промышленных алмазов при обычном давлении. На кристаллах алмаза конденсируют парообразный углерод, образующийся в процессе разложения

метана при облучении ксеноновой лампой. Алмазные порошки и пасты, а также буровое и режущее оборудование с алмазной насадкой оказались незаменимыми для металлообработки. При этом производительность металлорежущего оборудования повысилась на 50—100%. Алмазы применяют в производстве часов, различных прецизионных инструментов. С их помощью изготавливают тончайшую проволоку. Спеканием обычного алмазного порошка при давлении 5000 МПа и температуре 1000 °С удалось получить особую разновидность черных алмазов, которые оказались тверже природных алмазов и используются теперь для обработки последних. Применение СВД позволило синтезировать и другие материалы, сравнимые по твердости с алмазами. Сырьем для них послужил нитрид бора, который при давлении 10 тыс. МПа и температуре 2000 °С превращается в боразон — материал, превосходящий по твердости алмаз, особенно при высоких температурах. Применяя СВД, удалось получить аналогичные материалы из силиката магния.

В заключение отметим, что синтезы при высоких и сверхвысоких давлениях и температурах все шире используются в современном материаловедении, так как позволяют получить материалы с необычными свойствами. Например, применение СВД позволило получить широкий набор сложных оксидных соединений, содержащих хром (IV) (SrCrO_3 , CdCrO_3 , BaCrO_3), железо (IV) (BaFeO_3) и многочисленные оксидные бронзы типа A_xWO_3 ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$), A_xMoO_3 ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), A_xReO_3 ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$) и K_xUO_3 ($0 < x \leq 1$). Перечисленные соединения обладают одновременно высокой электронной и ионной проводимостью. Необычным физическим воздействием можно подвергнуть вещества в космическом пространстве. Исследования в этом направлении интенсивно ведутся с помощью орбитальных станций. Необходимо выявить влияние на технологические процессы глубокого вакуума в сочетании с невесомостью и низкой температурой. Перспективным является выращивание в космосе бездефектных монокристаллов, особенно полупроводников, а также оптически прозрачных стекол. Техническое использование космического вакуума, по-видимому, также приведет к значительным изменениям в химической технологии. Установлено, например, что бактериальные культуры в условиях невесомости развиваются лучше, чем в гравитационном поле. Таким образом, можно ожидать, что к началу следующего столетия законное место в народном хозяйстве займет космохимия и космохимическая технология.

Общеизвестно, что пятая часть национального продукта промышленно развитых стран обусловлена получением природных и искусственных материалов. Среди них особое место занимают твердофазные материалы, роль которых резко возросла в последнее время. Например, проблема освоения космического пространства немыслима без создания специальных сплавов, керамических покрытий, устойчивых в жестких условиях межпланетных перелетов. Обеспечение возрастающих энергетических потребностей человечества привело к развитию атомной энергетики и созданию новых типов электрохимических систем, превращающих химическую энергию в электрическую и обратно с высоким коэффициентом полезного действия. Однако атомная энергетика нуждается в твердофазных материалах, обеспечивающих эффективную радиационную защиту, а электрохимическим системам необходимы новые твердые электролиты и электронные материалы.

Очевидно, что многие материалы, созданные природой, давно перестали удовлетворять потребностям человека. Поэтому значительное внимание уделяется синтезу разнообразных новых искусственных материалов, в котором роль химии исключительно высока. Лишь немногим более ста лет назад братья Хайэтт в Нью-Джерси (США) создали хорошо деформируемый материал из низконитрованной бумаги и камфары, пригодный для изготовления типографских валиков. Так появился на свет первый искусственный органический материал, получивший название целлулоид. Сегодня же в нашем распоряжении имеется огромная палитра разнообразных синтетических органических веществ. Еще 10—15 лет назад наше будущее связывали с полимерами. Согласно последним прогнозам в ближайшие десятилетия наступит эра керамических материалов. Однако независимо от характера тех или иных прогнозов ясно, что ни одна из проблем современного общества не может быть решена без создания и широкого использования материалов, обладающих необходимыми свойствами.

ВЕЩЕСТВО И МАТЕРИАЛ

От чего зависят свойства материалов и как получить материал с необходимым сочетанием свойств? Ответ на эти вопросы призвано дать современное материаловедение, являющееся свое-

образным симбиозом физики, химии, биологии и технологических знаний. В материаловедении, развивающемся в последнее время быстрыми темпами, ключевым является понятие «материал». Современное определение материала было дано академиком И. В. Тананаевым, согласно которому «материал» — это вещество, обладающее совокупностью свойств, предопределяющих то или иное его практическое применение. В этом определении важнейшим является признак применимости. Иначе говоря, материал — это химическое вещество (или их совокупность), находящееся в таком состоянии, которое характеризуется комплексом необходимых для практики свойств. Следовательно, одно дело — синтезировать химические вещества, и совсем другое — создать на их основе материалы, особенно твердофазные. Отметим, что при определенных условиях вещество может быть материалом. Например, газообразный и жидкий азот являются материалами, причем различными, когда их применяют соответственно для защиты металлических расплавов от окисления или как источник холода при консервировании биологических объектов или продуктов. Несмотря на то что жидкие и газообразные материалы широко используют в технологии (тепло- и хладоносители, растворители, топливо и т. п.), доминирующее положение в ней, как и в технике вообще, занимают твердофазные материалы. На основе одного и того же твердого тела (химического вещества или их совокупности) можно благодаря определенным способам приготовления или обработки создать различные материалы. Простейшим примером может служить железо. Ультрадисперсное железо, получаемое термическим разложением пентакарбонила, является пиррофорным веществом. Формование и спекание стабильных дисперсных порошков железа позволяет создать прекрасный конструкционный материал, отличающийся от обычного железного литья более низкой плотностью, материалоемкостью, повышенной коррозионной стойкостью и прочностью. С другой стороны, легированный оксидом лантана цирконат — титанат свинца лишь тогда представляет технический интерес, когда на его основе удается получить оптически прозрачную керамику. Говоря о ферритах как магнитных элементах памяти вычислительных машин, обычно имеют в виду не просто соединение оксида железа (III) с оксидами других металлов, которые были синтезированы и запатентованы еще в начале века, а созданный на их основе благодаря специальным приемам спекания и термической обработки материал с необходимой керамической структурой и обусловленной ею комбинацией магнитных и электрических свойств.

Таким образом, понятия «материал» и «вещество» нетождественны друг другу. Вещество становится материалом, когда ему (а вернее, вполне определенному его состоянию) находят конкретное применение. Стратегия поиска состоит в том, чтобы любое вещество сделать материалом или его компонентом, а на основе одного и того же вещества создавать разнообразные ма-

териалы. Одной из иллюстраций этого может служить эволюция применения карбида кремния. Известный первоначально как абразив, он в дальнейшем стал использоваться для создания огнеупоров, защитных покрытий на частях ядерного реактора, полупроводников и жаростойких композитов. Другим примером могут быть материалы, полученные на основе доменных шлаков, прежде всего шлакоситалл. Впервые в научный обиход слово «ситалл» было введено профессором И. И. Китайгородским как производное от слов «стекло» и «кристалл». Подобный материал в Советском Союзе был получен еще в 50-х г. в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева. Это материал с мелкозернистой структурой и тонкими прослойками стекла между кристаллами. И. И. Китайгородскому принадлежит и идея широкого использования в качестве сырья для получения ситаллов отходов различных производств, включая доменные шлаки. Состав металлургических шлаков весьма разнообразен — в него входит до 30 различных элементов, в основном в виде оксидов (оксиды кальция, магния, кремния, алюминия и др.). Сами по себе доменные шлаки весьма агрессивны в химическом отношении и имеют непостоянный состав. Выпуск 1 т чугуна сопровождается образованием от 400 до 650 кг шлака. В 1960 г. в нашей стране выплавлено 148 млн. т стали. Следовательно, при этом было получено не менее 60 млн. т шлака.

В любом шлакоситалле присутствуют две фазы — кристаллическая и аморфная (стеклообразная). Свойства конечного материала определяются как соотношением между ними, так и свойствами собственно кристаллической фазы.

Процесс кристаллизации проводят в ходе термической обработки получаемого из шлака стекла в присутствии различных катализаторов. В данном случае катализаторами служат сульфиды, фториды, оксиды металлов и комбинации этих соединений. Таким образом, в результате усилий химиков вещества (шлаки), первоначально являвшиеся отходами, были переведены в разряд материалов, у которых имеется масса достоинств. Шлакоситалл прочен и тверд. Он стирается медленнее, чем каменное литье, не говоря уже о мраморе, обычном техническом стекле и керамике. В технике и строительстве шлакоситалл используют уже с 1966 г. Расширение цветовой гаммы шлакоситалла открыло ему широкую дорогу как декоративному материалу в строительстве. По комплексу свойств и себестоимости шлакоситалл способен конкурировать с любыми строительными материалами. В то же время сырьевые ресурсы для его производства весьма велики. В ближайшем будущем шлакоситалл может стать чрезвычайно распространенным и едва ли не самым доступным строительным материалом.

Из последнего примера видно, что свойства твердых тел в отличие от газообразных и жидких определяются не только их химическим составом, но и особенностями структуры, обуслов-

ленной способами приготовления. Поэтому новые твердофазные материалы в принципе можно создавать двумя путями — за счет использования новых химических композиций и в результате разработки новых процессов получения, позволяющих в широких пределах варьировать структурно-чувствительные свойства материала, т. е. свойства, зависящие от несовершенств электронной и кристаллической структуры твердого тела. При создании принципиально новых материалов с уникальным сочетанием свойств используют обе эти возможности. Однако для целенаправленного получения твердофазного материала необходимо знать особенности возникновения фазового состава, керамической структуры, закономерности образования и природу дефектов в твердых телах, характер взаимодействия различных видов дефектов и их поведение при химическом и термическом воздействии, взаимосвязь между дефектностью и свойствами твердого тела.

РОЛЬ ХИМИИ В СОЗДАНИИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Успехи твердофазного материаловедения тесно связаны с эффективностью использования химических знаний и опыта, что значительно расширяет область применения химического интеллекта. Еще совсем недавно усилия химиков были направлены главным образом на синтез и анализ химических веществ. В технологии твердофазных материалов их активность сводилась к химическому анализу исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов. Эта область, основанная на аналитической химии, в настоящее время значительно расширилась благодаря развитию новых, главным образом физических и физико-химических, методов анализа, включая спектральные, люминесцентные, структурные, электрохимические, термические, кинетические и иные средства диагностики.

Решение проблем конструкционного материаловедения, в первую очередь нахождение эффективных средств борьбы с коррозией, потребовало использования фундаментальных химических закономерностей, связанных с физической химией и электрохимией. Наконец, степень использования химического интеллекта достигла наивысшего уровня, когда перед химиками была поставлена задача создания искусственных материалов с необходимым комплексом свойств, включающая как выбор химических веществ, так и определение наиболее эффективных химических методов их переработки в состояние, соответствующее поставленным целям.

Разумеется, что в прогнозировании, создании и применении новых твердофазных материалов наряду с химиками участвуют специалисты в области физики, механики, технических и технологических наук. Возникает вопрос: каково место химиков в этом коллективе специалистов? Традиционно существовавшие взаимо-

отношения можно довольно условно представить в следующем виде. Химики синтезируют новые вещества. Физики, изучая их, открывают неизвестные ранее явления. На основе полученных данных технологи разрабатывают условия синтеза материалов и, наконец, инженеры-конструкторы используют эти материалы при изготовлении новых приборов. Одним из примеров является открытие фотооптического эффекта в магнитных полупроводниках на основе халькогенидных шпинелей, впервые синтезированных в химических лабораториях.

Иногда очередность и роль физических и химических исследований изменялись. Так, явление сверхпроводимости было открыто в 1911 г. голландским физиком Х. Камерлинг-Оннесом. Он обнаружил, что если постепенно охлаждать проволоку из твердой ртути, по которой течет ток, то в определенный момент — при температуре 4,2 К сопротивление проволоки вдруг исчезает. Чтобы новое явление приобрело практическую значимость, необходимо было отыскать материалы, которые сохраняли бы сверхпроводящие свойства в сильных магнитных полях. Это удалось сделать Дж. Халму, Дж. Кюнцлеру и Б. Маттису, с именами которых связано открытие новых сверхпроводящих материалов и создание сверхпроводящих магнитов. Сложным оказался синтез новых интерметаллических соединений, таких, как Nb_3Sn , а также пластичных твердых растворов в системах $Nb-Zr$, $Nb-Ti$. Наилучшие результаты были достигнуты на материалах системы $Nb-Sn$, которые сейчас хорошо известны.

Наряду с решением чисто химических проблем авторам пришлось разрабатывать и способ получения проволоки из Nb_3Sn . Эти работы заложили основы создания новых мощных электромагнитов, сделанных из сверхпроводящих материалов, которые открыли огромные возможности в технике.

Приведенные примеры иллюстрируют и тот факт, что научно-техническая революция внесла существенные изменения во взаимоотношения физиков, химиков, технологов и конструкторов. Сейчас все чаще на основе недавно открытых физических явлений проектируются новые приборы и конструкции, и это происходит раньше, чем создаются необходимые материалы. В этом случае отсутствие материала с требуемым комплексом свойств тормозит прогресс в целом. На первом примере это видно наиболее наглядно. Обнаруженный фотооптический эффект в магнитных полупроводниках пока еще не нашел достаточно широкого практического применения по той причине, что осуществить идеи его использования крайне сложно технически. Во всех известных халькошпинелях магнитный порядок нарушался при температуре ниже комнатной. Встала чисто материаловедческая задача — значительно повысить температуру Кюри (температуру, выше которой материал теряет свои особые магнитные свойства). Решить эту задачу технологом в одиночку было не под силу. Только участие специалистов в области химии твердого тела позволяет надеяться на успех в ближайшем будущем.

Фундаментом в науке о материалах, несомненно, являются физика и химия твердого тела. Следует обратить внимание на необходимость установления более четкой границы между этими дисциплинами, а также на целесообразность и недопустимость сведения химии твердого тела к физике твердого тела. Разумеется, что объектом исследования в обоих случаях является твердое тело, которое в отличие от газов и жидкостей характеризуется сильным кооперативным взаимодействием частиц. Физика твердого тела концентрирует свое внимание на изучении природы этого взаимодействия и физических свойств, обусловленных как упорядочением, присущим твердому состоянию, так и возможными макро- и микронарушениями данного порядка. Что же касается химии твердого тела, то она изучает свойства и превращения твердых веществ. Специфика химического поведения простых веществ и соединений более всего проявляется, когда они находятся в состоянии молекулярного или атомного пара. Переход к жидкому, а тем более к твердому состоянию усиливает вклад чисто физических факторов, и перед исследователями открываются две возможности: 1) сосредоточить внимание на особенностях поведения физико-химической системы, возникающих благодаря усилению чисто физических взаимодействий; 2) сконцентрировать силы на изучении химической специфики простых веществ и соединений, проявляемой на фоне сильного кооперативного взаимодействия частиц, характерного для твердофазного состояния.

В идеальном случае оба пути не должны расходиться, но в действительности в последнее время наблюдаются определенные увлечения в химии твердого тела такими физическими приближениями, которые существенно упрощают физико-химическую систему по сравнению с реальностью. Типичным примером такого подхода может служить метод квазихимических реакций, широко применяемый для описания процессов дефектообразования в твердых телах при изменении температуры, давления, состава или в результате взаимодействия их с окружающей средой. Метод кластерных компонентов, получивший распространение в области ферритного материаловедения, относится к той же категории физических приближений, основанных на применении принципа аддитивности. Аддитивные приближения и модели широко используются и в других различных разделах современной химии. Достаточно назвать метод ЛКАО в теории химической связи, представления об электроотрицательности, ионных радиусах и характеристических расстояниях, методы сравнительного расчета термодинамических свойств веществ. Более того, трудно представить себе исследователя, который отказался бы от аддитивности как приема познания. Любое исследование целого начинается с его расчленения (хотя бы мысленно) на части. Применение аддитивных соотношений — совершенно естественная процедура, сопровождающая каждое измерение. Но химия начинается лишь там, где кончается аддитивность. Например, если в результате измерений понижения температуры замерзания раствора обнару-

жено соблюдение закона Рауля, то раствор близок к идеальному, описываемому в рамках чисто физической теории. Если это установлено, физик может считать свою работу законченной. Для химика же работа начинается по-настоящему лишь там, где установлено отклонение от аддитивности, поскольку это отклонение и есть результат проявления химизма.

Химики располагают собственным арсеналом средств, который может и должен быть использован при решении фундаментальных проблем твердофазного материаловедения. К этому арсеналу принадлежат в первую очередь: 1) учение о периодичности свойств химических элементов и их соединений; 2) теория химической связи; 3) химическая термодинамика и учение о гетерогенных равновесиях; 4) учение о химических процессах в неравновесных системах с участием твердых фаз (химическая кинетика); 5) кристаллохимия; 6) химия поверхности.

ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

Твердофазные материалы подобно любым другим можно классифицировать по различным признакам, включая состав, структуру, свойства и области применения. Отметим, что классификация материалов с точки зрения областей применения является, по-видимому, наименее четкой. Часто последствия отдельных научных поисков, в том числе и в области материаловедения, бывают столь многообразны, что далеко выходят за рамки первоначального замысла, а синтезируемые материалы находят применение в самых неожиданных областях. Поэтому рассмотрим классификацию твердофазных материалов лишь по трем различным признакам — составу, структуре и свойствам.

Современные твердофазные материалы исключительно многообразны по составу и охватывают практически все элементы периодической системы. Как правило, материалы имеют сложный состав, включая три и более химических элемента. Из простых веществ в качестве материалов используют в основном алюминий, медь, углерод, кремний, германий, титан, никель, свинец, серебро, золото, тантал, молибден, платиновые металлы. Материалы на основе бинарных соединений также сравнительно немногочисленны. Среди них наиболее известны фториды, карбиды и нитриды переходных металлов, полупроводники типа халькогенидов цинка, кадмия и ртути, сплавы кобальта с лантаноидами, обладающие крайне высокой магнитной энергией, и сверхпроводниковые сплавы ниобия с оловом, цирконием или титаном. Намного более распространены сложные по составу материалы. В последнее время нередко в химической литературе можно встретить твердофазные композиции, содержащие в своем составе свыше 10 химических элементов.

При классификации твердофазных материалов по составу можно условно выделить три большие группы — металлические, неметаллические и композиционные материалы.

КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛА ПО СОСТАВУ

Металлические материалы

Металлические материалы широко применяют в аппарато- и машиностроении, катализе, электротехнике, радио- и электронной промышленности. Действительно, чтобы осуществить любой процесс, например химико-технологический, необходимо располагать соответствующей аппаратурой. Использование представлений макрокинетики, теории химических реакторов, а также методов математического и физического моделирования в принципе позволяет найти оптимальную для данного процесса конструкцию и размеры аппарата. Но тогда возникает вопрос, из каких материалов следует делать эту аппаратуру, чтобы она была способна противостоять разнообразным агрессивным воздействиям, в том числе химическим, механическим, термическим, электрическим, а в ряде случаев также радиационным и биологическим. Выбор конструкционных материалов осложняется, когда перечисленные воздействия сопутствуют друг другу. Кроме того, в последнее время требования к материалам, используемым только в химической технологии, повысились по двум причинам. Во-первых, значительно шире стали применять экстремальные воздействия, такие, как сверхвысокие и сверхнизкие температуры и давления, ударные и взрывные волны, ионизирующие излучения, биологические ферменты. Во-вторых, переход к аппаратам большой единичной мощности по производству основных химических продуктов создает исключительно сложные проблемы в изготовлении, транспортировке, монтаже и эксплуатации подобных установок. Например, на современном химическом предприятии можно видеть контактные печи для производства серной кислоты диаметром 5 м, содержащие до 5000 различных труб, реакторы синтеза аммиака и ректификационные колонны высотой более 60 м. Сочетание механических свойств, таких, как прочность, вязкость, пластичность, упругость и твердость, с технологическими свойствами (возможность использования приемовковки, сварки, обработки режущими инструментами) делает металлические материалы незаменимыми для построения химических реакторов самой разнообразной формы и размеров.

Ввиду того что металлические материалы обладают также высокой теплопроводностью и электрической проводимостью, способностью к существенному изменению механических и технологических параметров в результате термической или химико-термической обработки, они нашли широкое применение в различных областях промышленности.

Чистые металлы сравнительно редко выступают в роли подобных материалов. К их числу относятся алюминий (изготовление емкостей, колонн теплообменников и мешалок), медь (днища и трубопроводы теплообменных химических аппаратов для жидких криогенных веществ), молибден (нагреватели и высокотемпературные печи), никель (емкости и колонны для работы в химических агрессивных средах), платиновые металлы (химическая

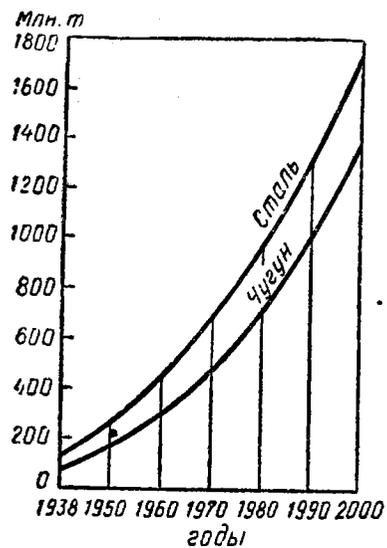


Рис. 14.

Рост мирового производства чугуна и стали до 2000 г.

металлы и сплавы в ряде случаев и уступают свои позиции неметаллическим материалам, то это связано в первую очередь с их коррозией, т. е. химическим разрушением под действием окружающей среды. Строго говоря, коррозии подвергаются и любые неметаллические материалы (например, полимеры, керамика и стекла), однако чаще всего говорят о коррозии металлов, так как она наносит максимальный вред из-за относительно высокой скорости этого процесса, значительной стоимости металлических конструкций и ограниченности природных ресурсов металлов. Отметим, что каждая шестая домна в нашей стране работает, чтобы возместить прямые потери металлов от коррозии.

Среди металлических материалов исключительное положение занимают сплавы на основе железа. Сплавы железа с содержанием углерода до 2% принято называть сталью, а свыше 2% — чугуном. Используемые в настоящее время в промышленности стали обычно делят на углеродистые и легированные. Создание новых и интенсификация существующих промышленных процессов заставляет все больше использовать легированные стали, которые обладают повышенной коррозионной стойкостью. Массовая доля средне- и высоколегированных сталей в настоящее время составляет почти 20% от общего количества производимых промышленностью черных металлов. Для легирования используют такие элементы, как никель, хром, молибден, вольфрам, ванадий, кобальт, марганец, медь, титан, алюминий. Сплавы железа с хромом составляют основу нержавеющей сталей, среди которых

посуда, аноды, катализаторы), свинец (теплообменники и трубопроводы, гомогенное свинцевание и плакирование стальной аппаратуры), тантал (теплообменники, высокотемпературные нагреватели, плакирование реакторов), титан (емкости, теплообменники, колонны, насосы, фильтры для работы в высокоагрессивной среде при температуре до 350°C) и некоторые другие.

Однако значительно чаще используют металлические сплавы на основе железа (сталь и чугун), алюминия, магния, меди (бронза, латунь), никеля, ниобия, титана, тантала, циркония и других металлов. Практически все переходные металлы и лантаноиды, а также многие непереходные металлы выступают в качестве компонентов подобных сплавов. Отметим, что если ме-

различают хромистые (Fe—Cr), хромоникелевые (Fe—Ni—Cr) и хромоникельмарганцевые (Fe—Cr—Ni—Mn). Кроме того, в зависимости от микроструктуры материала стали подразделяют на следующие классы: перлитные, мартенситные, аустенитные, ферритные и карбидные.

Несмотря на открытие и массовое применение значительного числа новых неметаллических материалов, металлы по-прежнему играют огромную роль в промышленности и в технике. Так, за последние 20 лет мировое производство железа увеличилось примерно в 2,7 раза, меди — в 2,3, алюминия — в 4,7, никеля — в 4, цинка — в 2, титана — в 17 раз. Очевидно, что в обозримом будущем объемы производства металлов по-прежнему будут расти. Если предоставить себе, что среднегодовое потребление стали во всем мире приблизится к настоящему уровню развитых стран (примерно 500 кг на душу населения), и допустить, что дальнейшего роста объемов потребления в этих странах не будет, то и тогда на земном шаре будет производиться около 2,5 млрд. т стали ежегодно. Подобного рода примеры можно привести и применительно к цветной металлургии, которая производит металлы, требующие значительно больших количеств руды, электроэнергии, топлива и воды на тонну выпускаемой продукции.

Одной из насущных задач развития материаловедения в области металлов является улучшение их качества. С этой точки зрения исключительно важное значение приобрела *порошковая металлургия* — группа технологических методов производства металлических порошков и спеченных изделий из них. В современной порошковой металлургии можно выделить два основных направления: 1) создание материалов и изделий с такими характеристиками (состав, структура, свойства), которые в настоящее время невозможно достичь известными методами плавки; 2) изготовление традиционных материалов и изделий при более выгодных технико-экономических показателях производства. Обработкой металлических порошков удается достичь важных для практических целей свойств материалов. Например, корольки плавящего вольфрама, которые получают в инертной атмосфере в вольтовой дуге, хрупки из-за присутствия различных примесей, в том числе межкристаллитных оксидных пленок, образующихся при застывании металла.

Прессованием порошков вольфрама и последующим спеканием изделий в атмосфере водорода изготавливают прочные металлические бруски, которые можно ковать, катать из них листы, штамповать при нагревах ниже температур рекристаллизации.

Немаловажную роль в повышении качества металлических материалов играет разработка новых, в том числе жаростойких, сплавов. Например, если в 1950 г. авиационный газотурбинный двигатель на 20% изготавливали из алюминиевых сплавов, на 71% — из стали и на 9% — из никелевых сплавов, то в 1975 г. алюминиевых сплавов осталось лишь 2%, стали — 4%, так как начали использовать титановые сплавы (до 28%), а количество

никелевых сплавов, из которых выполняли основные несущие детали двигателя, увеличилось до 66%.

Особо следует выделить никелево-титановые сплавы, так называемые нитинолы — «запоминающие материалы». Им можно придать любую форму, например спирали, а затем стабилизировать ее кратковременным нагреванием. Нитинолы «запоминают» первоначальную форму, даже если их после этого подвергнуть холодному формованию. При нагревании изделия оно вновь принимает форму спирали. Широкого применения нитинолы пока не нашли. Однако предполагают, что они могут быть использованы в качестве антенн для космических кораблей и других устройств для работы в космосе, которые должны принимать заранее заданную форму, когда на них попадает интенсивное солнечное излучение.

Материалы на основе высокомолекулярных соединений

Все многообразие неметаллических материалов принято разделять на две группы — органические и неорганические. Отметим, что среди той и другой можно выделить природные и синтетические (искусственные) материалы. В группе органических материалов и те и другие являются полимерами, т. е. высокомолекулярными соединениями. Среди природных органических материалов важнейшим является *древесина*, потребление которой (свыше 1 млрд. т) вдвое превосходит потребление стали. Сухая древесина на 40—50% состоит из линейного полимера — целлюлозы, на 25% — из родственных ей соединений (гемицеллюлозы) и на 25% из высоковязкой жидкости — лигнина. Каждая молекула целлюлозы содержит до 5000 колец глюкозы, соединенных атомами кислорода. Из молекул целлюлозы образованы волокна, которые формируют стенки трубчатых клеток. Основным способом переработки дерева традиционно был направлен на изготовление пиломатериалов. Остальное шло на получение либо технической целлюлозы для бумажной промышленности (80%), либо химических волокон (20%). Однако развитие химии и химической промышленности изменило традиционные способы использования древесины. Например, изготовление древесностружечных и древесноволокнистых плит стало возможным на основе широкого применения фенол- и мочевиноформальдегидных смол. Только в мебельной промышленности средний мировой уровень потребления древесностружечных плит составляет почти 50%, остальная часть продукции идет в строительство.

При обработке аммиаком древесина становится пластичной, из нее можно прессовать различные профили.

К природным материалам органического происхождения, помимо древесины, можно отнести, например, битумы и смолы, применяемые как антикоррозионные средства.

Важнейшими видами синтетических полимерных материалов являются *пластмассы, эластомеры, химические волокна и полимерные покрытия*. Остановимся на них более подробно.

Из 50 видов производимых в настоящее время пластмасс 36 являются термопластами (обратимо размягчаются и твердеют с изменением температуры) и 14 — реактопластами (не размягчаются при нагревании). Доля термопластов в производстве полимеров непрерывно растет, и ожидается, что в ближайшие годы она достигнет 75% (рис. 15). Термопласты можно обрабатывать и перерабатывать методами литья под давлением, вакуумной формовкой, профильным прессованием или простой формовкой. К таким пластмассам относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и так называемые АБС-сополимеры. Последние являются продуктами сополимеризации акрилонитрила (А), бутадиена (Б) и стирола (С). Первый вносит свою долю в химическую устойчивость продукта, второй сообщает ему сопротивление удару, а третий делает материал

твердым и термопластичным. Термическое поведение подобных пластиков можно регулировать введением наполнителей, например полифосфатов. Но наилучших результатов достигают введением специальных мономеров (полифенилсульфиды, ароматические полиэфирсы, модифицированные фторполимеры). Ожидается, что удастся создать пластмассы, конкурирующие по термостойкости с алюминием, но вероятность достичь термостойкости стали весьма мала. Пластмассы, применяемые в качестве материалов, как правило, имеют сложный состав и включают по меньшей мере три группы веществ: 1) основу или связующий материал (искусственные полимерные смолы); 2) пластификатор, способствующий переходу материала в тестообразное состояние; 3) наполнитель, придающий механическую прочность, твердость и термостойкость (древесная мука, измельченный асбест, стекловолокно, графит).

В отдельных случаях в композицию вводят стабилизаторы, предохраняющие пластмассы от разложения в процессе переработки, под действием света или теплоты.

Синтетические высокомолекулярные материалы выгодно отличаются от металлов высокой устойчивостью в агрессивных средах, низкой плотностью, высокой стойкостью к истиранию, хорошими диэлектрическими и теплоизоляционными свойствами, способностью поглощать и гасить вибрацию, простотой изготовления

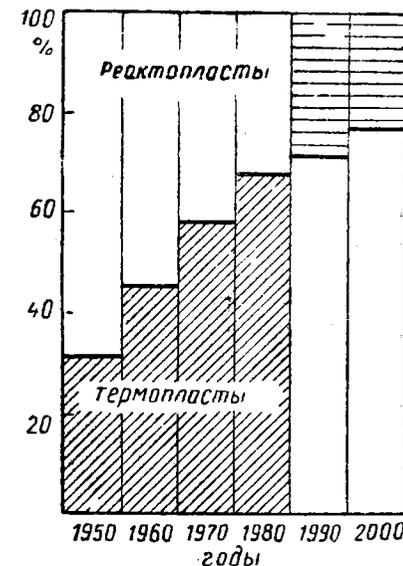


Рис. 15.

Изменение соотношения между термопластами и реактопластами в мировом производстве пластмасс до 2000 г.

деталей и аппаратов сложной конструкции. Некоторые полимеры характеризуются высокой стойкостью к низким температурам (вплоть до температуры жидкого азота, -196°C), а другие — исключительными водоотталкивающими свойствами. Недостатком многих высокомолекулярных соединений является склонность к старению и, в частности, к деструкции — процессу уменьшения длины цепей и размеров макромолекул. Деструкция может быть инициирована механическими нагрузками, действием света, теплоты, воды, ультразвука, особенно кислорода и озона. Большинство конструкционных материалов на органической основе нельзя применять при температурах выше $150\text{—}200^{\circ}\text{C}$ и в контакте с различными агрессивными средами, например с азотной кислотой. Органические растворители, такие, как ацетон, сероуглерод, хлороформ, бензин и некоторые другие, также оказывают разрушающее действие на многие полимерные материалы. Применяемые в настоящее время пластические массы можно разделить в свою очередь на два больших класса — пластмассы на основе поликонденсационных и полимеризационных полимеров. Среди первых наиболее известны материалы на основе фенолформальдегидных смол, в том числе *орголит*, *текстолит*, *текстофаолит*, *стеклопластики*, а также *фенолформальдегидные лаки* и *специальные мастики*. Например, *фаолит* — волокнистый материал, изготавливаемый из фенолоальдегидной смолы, т. е. смолы, полученной в присутствии щелочного катализатора при избытке формальдегида и асбеста (фаолит-А) или асбеста с графитом (фаолит-Т). Фаолит-А стоек в кислотах, растворах солей, в органических растворителях (бензол) и в некоторых газах (Cl_2 , SO_2), но разрушается азотной и плавиковой кислотами и щелочами. Фаолит-Т проявляет стойкость даже по отношению к плавиковой кислоте. Он имеет высокую теплопроводность и потому может использоваться для создания теплообменной аппаратуры. *Текстолит* — слоистый пластик на основе хлопчатобумажной ткани, пропитанной синтетическим связующим (фенолформальдегидной смолой). Текстолит прочнее фаолита и используется для изготовления внутренних деталей, например в химическом машиностроении (детали ректификационных колонн, фильтров и т. д.). *Текстофаолит* — комбинированный материал, состоящий из внутреннего фаолитового и наружного текстолитового слоев. Иногда такой материал делают многослойным, но в этом случае верхний слой всегда состоит из текстолита. Его используют в качестве обкладочного материала, защищающего металлические изделия от коррозии. Пропитывая фенолформальдегидной смолой асбестовую ткань и древесный шпон, получают соответственно *асботекстолит* и *древеснослоистые пластики*. Первый используют в качестве прокладочного материала для работы при высоких температурах (до 250°C), а второй — для изготовления деталей аппаратов, испытывающих значительные механические нагрузки. *Стеклопластики* — типичные конструкционные материалы (речь о них будет идти ниже), в которых в качестве связующего вы-

ступают поликонденсационные смолы, а наполнителем служат различные стекловолоконные материалы. Стеклопластики по прочности не уступают стали, хорошо противостоят ударным и динамическим нагрузкам и гасят колебания элементов конструкций. Применение химически стойких стеклопластиков позволяет более рационально осуществить крупномасштабные технологические процессы, связанные с применением агрессивных сред при температурах не выше 150°C (например, производство серной кислоты, хлора, минеральных удобрений и каустической соды). Наиболее перспективны многослойные стеклопластики. У них первые два слоя толщиной 2—3 мм содержат соответственно 10 и 25% по массе стекловолокна и выполняют роль термического барьера, препятствующего проникновению агрессивной жидкости в конструкционный (силовой) слой, содержащий 60—65% стеклонаполнителя. Стекловолоконный анизотропный материал, получаемый из ориентированных стеклянных волокон путем их параллельной укладки с одновременным нанесением связующего (поликонденсационной смолы), обладает исключительно высокой прочностью и используется, например, для строительства крупных хранилищ, трубопроводов и эстакад.

Силиконы, или кремнийорганические полимеры, которые можно рассматривать как органические производные силикатов, получают путем проведения последовательно гидролиза мономеров и поликонденсации из алкил- и арилхлорсиланов и т. д. Они отличаются высокой термостойкостью, химической стойкостью и эластичностью. В зависимости от характера связи между молекулами и природы входящих в их состав радикалов силиконы можно получать в виде смол, каучукоподобных веществ, масел или жидкостей. На основе этих соединений производят жаростойкие, жаропрочные лаки, жидкие смазки, силиконовые каучуки и слоистые пластики. Наибольшее значение приобретают силиконовые полимеры, используемые в качестве покрытий, устойчивых во многих агрессивных средах, кислороде, озоне, влажной атмосфере, к действию ультрафиолетового облучения, а в комбинации с различными наполнителями и к нагреву до $500\text{—}550^{\circ}\text{C}$. В качестве наполнителей используют чаще всего порошкообразные алюминий, титан или бор. Силиконовые покрытия наносят на различные металлические конструкции для защиты их от коррозии.

Эпоксидные смолы — продукты поликонденсации эпихлоргидрина ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-\text{CH}_2$) и многоатомных фенолов, обладают ис-

ключительной химической стойкостью, незначительной усадкой при отверждении и высокой адгезией к различным материалам, включая металлы, бетон, керамику. Они применяются в виде лаков для защиты емкостей, трубопроводов, цистерн и т. д. Лаки на основе резольных смол, известные под общим названием бакелитов, обычно получают растворением резольной смолы в этиловом спирте. После термообработки бакелитовые покрытия становятся неразрывными и химически стойкими. Существенным недостатком их

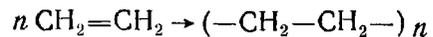
являются хрупкость и плохая адгезия пленки к металлу. Отметим, что прочность сцепления подобного лака с металлами значительно увеличивается при введении в него наполнителей, таких, как графит, каолин, андзитовая мука.

Среди пластмасс, полученных на основе полимеризационных процессов, наиболее широко известны *полихлорвинил, поливинилхлоридные сополимеры хлорвинила, полиэтилены, фторопласты, полиизобутилены и асбовинил*. Исходным сырьем для получения поливинилхлоридных смол служит хлорвинил — газообразный мономер $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, который полимеризуется с образованием белой твердой массы, нерастворимой в воде, спирте и бензоле. Поливинилхлорид перерабатывают далее на твердые материалы типа винипласта и на мягкие пленочные и резиноподобные материалы типа пластиката.

Винипласт — термопластичный материал, состоящий в основном из макромолекул поливинилхлорида с молекулярной массой от 18 до 120 тыс., к которому для предотвращения термической деструкции добавлен стабилизатор. Винипласт удачно сочетает антикоррозионную способность с хорошими физико-механическими свойствами. Он не подвергается разрушению в минеральных кислотах (за исключением сильных окислителей), щелочах, в солевых растворах, во многих органических растворителях, кроме ароматических и хлорированных углеводородов. Ценным свойством винипласта является его пластичность при нагревании, которая позволяет легко изготавливать материалы, детали и конструкции любой формы штампованием, выдавливанием и гнутьем, так же как из металлов. К тому же его можно резать, строгать, сверлить и полировать. Изделия из винипласта можно сваривать токами высокой частоты и склеивать специальными клеями. К недостаткам относятся малая термическая устойчивость (выше 50°C), набухаемость в воде, низкая ударная вязкость, большой коэффициент термического расширения и постепенная деформация под нагрузкой.

Сополимеры винилхлорида и винилацетата, известные под общим названием *винилитов*, также обладают сравнительно высокой химической стойкостью и используются в качестве фильтрующих материалов, для футеровки хранилищ кислот, а также в виде лаков в качестве защитных покрытий.

Наиболее широко известный в настоящее время материал — *полиэтилен* — термопластичная масса, получаемая полимеризацией этилена



Полиэтилен низкой плотности получают при давлении 100—200 МПа и температуре 160—200 $^\circ\text{C}$, а полиэтилен высокой плотности — при давлении 3—5 МПа и температуре 110—140 $^\circ\text{C}$ в присутствии катализаторов (Cr_2O_3 , CrO_3) или под давлением 0,2—0,6 МПа, при 60—70 $^\circ\text{C}$ в присутствии TiCl_4 и триэтилалюминия, растворенных в ксилоле или хлорбензоле. При обычной температуре полиэтилен твердый, упругий материал, переходящий в

эластичное состояние выше 70 $^\circ\text{C}$. Он сочетает хорошую прочность, низкий удельный вес, благоприятные технологические свойства и потому широко используется в антикоррозионных целях как заменитель цветных металлов и легированных сталей. Из полиэтилена методом вакуумного формования изготавливают крупногабаритную аппаратуру и детали, арматуру. Неудовлетворительная адгезия его к металлу затрудняет использование в качестве защитного слоя аппаратуры методами обкладки и футеровки. Вместе с тем широкое применение нашли методы защиты различных трубопроводов полиэтиленовыми лентами, прикрепляемыми специальным клеем, а также многих металлических конструкций нанесением на их поверхности покрытий из тонкого порошка полиэтилена газопламенным или вихревым напылением. В последнее время получены новые виды полиэтилена с улучшенными физико-механическими и антикоррозионными свойствами. Например, хлорсульфированные полиэтилены (гипалоны), применяемые для обкладки химических аппаратов и в виде покрытий, наносимых распылением или погружением.

Фторопласты, т. е. пластические массы на основе фторорганических соединений, выделяются среди органических конструктивных материалов исключительной химической и термической стойкостью. Наиболее известны фторопласт-3 и фторопласт-4. Фторопласт-4 — полимер тетрафторэтилена, т. е. полностью фторированного этилена, устойчив во всех растворителях, кислотах и щелочах. Он имеет высокую термическую устойчивость (до 250 $^\circ\text{C}$) и стойкость по отношению к механическим воздействиям. Его применяют в виде труб и прокладок, деталей клапанов насосов. Фторопласт-3 является полимером трифторхлорэтилена, который в отличие от фторопласта-4 более легкоплавок (210 $^\circ\text{C}$), но не текуч на холоду. По химической стойкости в агрессивных средах фторопласт-3 уступает фторопласту-4, но удобен тем, что может быть получен в форме суспензии для нанесения антикоррозионных покрытий.

Среди других полимерных материалов этого класса следует отметить *асбовинил*-полимеризационную пластмассу, получаемую смешением тонкоизмельченного асбеста с дивинилацетиленовым лаком, *каучуки* (эластомеры), *эбониты* и различные материалы на их основе, такие, как бутилкаучук, этиленпропиловый каучук, силиконовые и фторкаучуки. Подобного сорта материалы составляют лишь небольшую долю используемых в современной технике и промышленности материалов. Их номенклатура насчитывает десятки тысяч названий и быстро увеличивается. Состав и технологические условия получения многих из них запатентованы и представляют большую ценность.

Наиболее наглядно «борьбу» металлических и неметаллических органических материалов можно проследить на примере решения одного из часто возникающих в печати вопросов: сделают ли автомобиль из пластмассы? Помимо экономии металла, в результате устранения его коррозии, такой выход позволил бы зна-

чительно экономить и горючее. Дело в том, что полимерные материалы намного легче традиционного железа, из которого чуть ли не сотню лет изготавливают кузова практически всех автомобилей мира. Доля пластмасс в оснащении современного автомобиля в 1965 г. составляла примерно 15 кг на массу легкового автомобиля. В 1970 г. их было уже 25—30 кг, т. е. около 3—4% общей массы. Оказывается, на пути внедрения полимерных материалов в массовое автомобильное производство стоят весьма прочные барьеры. Один из них — чисто психологический. Другой — высокая долговечность применяемых пластмасс. Известно, что большинство полимеров через 10—15 лет существенно ухудшают свои свойства. Однако в последнее время ситуация несколько изменилась, потому что в недавнем прошлом автомобили служили своим владельцам 20 и более лет, а сейчас, в эпоху массовой автомобилизации, этот срок значительно сократился. Это объясняется рекламной компанией, прославляющей достоинства той или иной новой модели, престижными соображениями и моральным износом транспортных средств. В результате от автомобиля перестали требовать «вечной» работоспособности, так что пластмассы по своим гарантийным срокам приблизились к среднему сроку эксплуатации автомобиля. Наконец, третий барьер на пути пластмасс обусловлен неписаным правилом — чем материал лучше, тем он дороже. Не так давно фирма «Форд» разработала и смонтировала легковой автомобиль, почти полностью выполненный из композиционных материалов на основе пластмасс. Оказалось, что стоимость подобной экспериментальной машины превысила 3,5 млн. долларов. Пожалуй, первым в мире легковым автомобилем с пластмассовым кузовом, изготовленным серийно, был «Трабант» (ГДР). Его корпус был выполнен из многослойной хлопковой волокнистой массы, запрессованной с порошкообразными фенол- и крезолформальдегидными смолами при высоком давлении и соответствующей температуре. Полностью пластмассовый автомобиль был построен фирмой «Байер» (ФРГ) в опытных целях. Он сделан из жесткого полиуретанового пенопласта, покрытого слоем эпоксидной смолы, армированной стекловолокном. Считают, что материалы на основе полиуретановых пенопластов в наилучшей мере удовлетворяют многочисленным требованиям, предъявляемым к материалам для автомобилестроения. Разновидностью материалов в этой области являются пластмассы, выступающие в качестве заменителей отдельных стальных хромированных изделий. Появились пластмассовые детали с вакуумным напылением металла, которые даже специалисты по внешнему виду не могут отличить от прототипа. Используют самоклеющиеся пленки с металлизированной поверхностью для отделки бамперов и решеток радиаторов.

Однако пластмассовые кузова до конца тысячелетия, по-видимому, не смогут вытеснить металлические. Последние будут преобладать по меньшей мере до 2000 г.

Неметаллические неорганические материалы

Вернемся к рассмотрению материалов на основе классификации их по составу. Группа неметаллических неорганических материалов также весьма обширна, как и группа органических материалов. Она включает разнообразные керамические материалы, как кислородсодержащие (фарфор, стекло, керамика на основе чистых тугоплавких оксидов алюминия, тория, магния, иттрия, бериллия и др., керамика сложного состава со специальными свойствами), так и бескислородные (нитриды, бориды и силициды, прозрачная керамика на основе халькогенидов цинка и кадмия, фторидов РЗЭ). Среди них важное место занимают силикатные цементы и бетоны, графитовые материалы (графопласты и графолиты, пироуглерод), а также солеобразные материалы на основе фосфатов и галогенидов. Неорганические материалы можно также разделить на две группы — природные и искусственные. Первые используют для изготовления крупногабаритных сооружений в виде самостоятельного конструкционного материала или в качестве футеровки металлических корпусов различных аппаратов. Горные породы — незаменимый конструкционный материал, в частности для химического производства (башни иодно-бромного производства, поглощения газообразного хлористого водорода и т. д.), а также в качестве наполнителей в производстве вяжущих силикатов — кислотоупорных цементов и бетона. Природные материалы трудно обрабатывать механически, что приводит к громоздкости выполненных из них сооружений.

Искусственные материалы неорганического происхождения весьма разнообразны и широко используются благодаря кислотоустойкости в виде самостоятельных конструкционных материалов или для футеровки различных аппаратов. Наиболее распространены различные виды искусственных силикатных материалов, получаемых плавлением (каменное литье, стекло, кварц, ситаллы, эмали, цементы). Некоторые из них можно рассмотреть более подробно.

Каменное литье — петругические материалы, получаемые плавлением изверженных или осадочных горных пород или металлургических шлаков с последующей термообработкой отлитых изделий. Они состоят из различных минералов (силикатов, оксидов) и стеклообразных веществ, которые выступают в роли связующих для кристаллических фаз. В зависимости от основного материалобразующего минерала каменное литье подразделяют на несколько видов. Например, пироксеновое каменное литье получают на основе минералов класса силикатов, таких, как авгит и диопсид. Подобные материалы содержат 46—53% SiO_2 , 13—15% Al_2O_3 , 3—15% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$, 7—10% MgO , 12—18% CaO , 2—4% Na_2O и K_2O . Каменное литье, помимо химической стойкости, обладает высокой механической прочностью на истирание и водонепроницаемостью. Его применяют в качестве огнеупорных покрытий стекловаренных печей, для отливки труб, плит, фасонных изделий,

используют для футеровки плавильных печей, изготовления высокотемпературных изоляторов и т. д.

Стекла известны человеку с V тысячелетия до н. э. Для изготовления стекломассы используют кварцевый песок, доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), известняк (CaCO_3), кальцинированную соду (Na_2CO_3), сульфат натрия и сырье на основе полевого шпата (для введения Al_2O_3). Шихту смешивают и с помощью пневмотранспорта направляют в ванные печи непрерывного действия, в которых поддерживается температура от 1560 до 1680°C. После завершения варки стекло формуют с одновременным отжигом. Серьезным недостатком обычного стекла является его низкая механическая прочность, на два с лишним порядка уступающая теоретической ($7\text{--}12 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$), по-видимому, из-за наличия на поверхности и в объеме трещин, царапин, включений и других неоднородностей. Прочность стекла проще всего повысить термической закалкой в воздушном потоке, при которой внешние слои сжимаются сильнее, чем внутренние. Стекло, охлажденное обычным способом, имеет прочность на изгиб около $5 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$, а термически закаленное — в 3 раза выше. Химическая обработка (ионный обмен $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ в калийсодержащих солевых расплавах) увеличивает предел прочности до $7 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$. Полученное стекло не разбивается даже при сильном ударе, и его можно обрабатывать механически. Повышенной прочностью отличается и высококремне-

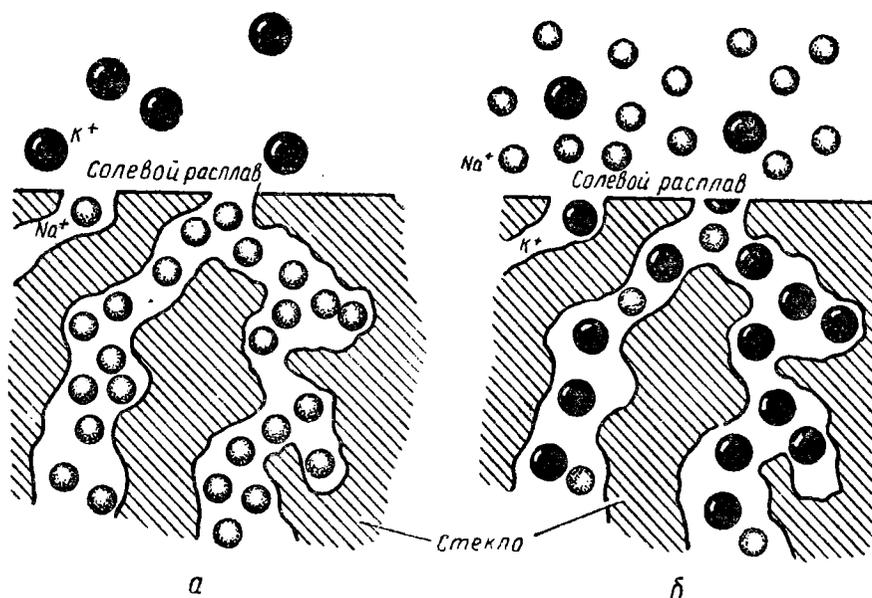


Рис. 16.

Схема химического упрочнения стекла в результате обмена ионов с малым радиусом (Na^+) на ионы с большим радиусом (K^+): а — до ионного обмена; б — после ионного обмена.

земистое стекло. Примером может служить чешское стекло «разотерм», из которого по блочному принципу собирают установки для перегонки, экстракции, а также изготавливают трубопроводы в опытных промышленных установках химической промышленности. Такое стекло отличается высокой коррозионной устойчивостью, термостойкостью, прочностью и, что очень важно, прозрачностью, и это позволяет визуально наблюдать, что происходит в реакторе.

Важной разновидностью подобного сорта материалов является стекловолно, которое не разрушается кислотами, хорошо изолирует теплоту и электричество. Стекловатой, например, изолирован нефтепровод «Дружба». Недавно созданные стекловолнока, устойчивые к действию щелочей, в комбинации с цементом применяются для производства легкого, прочного на изгиб стеклобетона, ударная вязкость которого в 20 раз выше, чем у обычного бетона.

Особую разновидность стекла представляет *кварцевое стекло* — материал, получаемый плавлением при высокой температуре природного кварца с содержанием 98—99% SiO_2 . Чаще всего используют непрозрачное кварцевое стекло, получаемое плавлением чистого кварцевого песка в электропечах. Благодаря незначительному коэффициенту термического расширения оно характеризуется высокой термической стойкостью. Изделия из кварца, нагретые до высоких температур, можно охлаждать водой. Кварцевое стекло устойчиво к воздействию большинства минеральных и органических кислот (исключение составляют плавиковая и фосфорная кислоты), не разрушается также под действием галогенов и щелочей. Газы диффундируют через кварцевое стекло только при высоких температурах. Недостатком его является склонность к кристаллизации. Этот процесс с заметной скоростью происходит при температурах выше 1200°C. Кварцевое стекло применяют в роли заменителей цветных и благородных металлов и сплавов. Из него изготавливают трубопроводы, различные аппараты для работы под давлением или вакуумом, сосуды емкостью до 100 л и др.

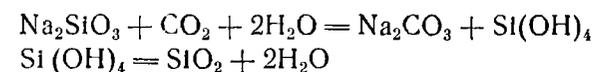
Ситаллы, как уже отмечалось ранее, материалы, содержащие стекло с очень мелкими (0,01 мкм) кристаллами, равномерно распределенными в его матрице. Благодаря такой структуре ситаллы отличаются высокой прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами, а также исключительной химической стойкостью по отношению к кислотам и щелочам. Они тверже высокоуглеродистой стали, легче сплавов алюминия, а по химической стойкости уступают только платине и золоту. Ситаллы великолепно противостоят агрессивным воздействиям (Cl_2 , HCl , хлориды и бромиды некоторых металлов) даже при высоких температурах. Изменяя степень кристаллизации (от 50 до 2%) и размер кристаллов (от 0,02 до 1 мкм), можно приготовить ситалл с широким диапазоном термического расширения, позволяющим соединить его почти с любым металлом. У некоторых ситаллов этот параметр на порядок ниже, чем у кварца. Недавно в США разработан новый тип ситаллов. Подобно металлам его можно фрезеровать, точить и

сверлить, достигая высокой точности обработки. Для получения ситаллов широко применяют стекольную, керамическую или химическую технологию. Чаще всего используют первую. Из расплавленного стекла в присутствии минерализаторов получают необходимые изделия в стеклообразном состоянии, а затем отжигают их при 400—600 °С для возникновения зародышей кристаллизации. При последующей термической обработке происходит кристаллизация основной массы (до 95%), причем в зависимости от состава стекла, минерализатора и условий термообработки кристаллы имеют размеры от 40 нм до 2 мкм. Минерализаторами служат фториды и фосфаты щелочных и щелочноземельных металлов, оксид титана (IV) и другие соединения.

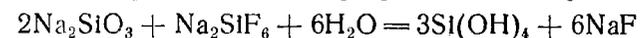
Эмаль — стеклообразная масса, наносимая на металлическую или керамическую поверхность в измельченном состоянии и спекаемая с ней в виде тонкого покрытия в ходе высокотемпературного обжига. Эмали получают сплавлением горных пород (кварцевый песок, глина, мел, полевошпат) с плавнями (бура, сода, поташ) при 1200—1300 °С. Помимо основных компонентов, в состав эмалей вводят добавки, которые улучшают сцепление эмалей с металлами (NiO, CoO), обеспечивают ее непрозрачность (TiO₂, ZrO₂, SnO₂), придают им необходимую окраску (Fe₂O₃ — коричневый цвет, Cr₂O₃ — зеленый и т. д.). Кислотостойкость эмалей зависит от содержания в них различных оксидов, которые в порядке усиления этих свойств располагаются в следующий ряд: K₂O < Na₂O < Li₂O < BaO < MgO < CaO < ZnO < Al₂O₃ < TiO₂ < ZrO₂. Отметим, что химическое воздействие агрессивных сред на эмали сводится к выщелачиванию отдельных компонентов. При этом на поверхности эмали образуется гель кремниевой кислоты, который при содержании в эмали не менее 55% образует плотную пленку, устойчивую в минеральных кислотах. Типичные эмали, помимо SiO₂ (55—65%), содержат Na₂O (от 10 до 20%), Na₃AlF₆ (до 8%), Na₂SiF₆ (до 6%), K₂O (3—8%), CaO (1—6%), CaF₂ (2—5%), MgO (0,1—1%), ZnO (до 5%), Al₂O₃ (2—5%), TiO₂ (до 8%), ZrO₂ (до 5%). Допустимая температура эксплуатации эмалей в жидких средах составляет 150—200 °С (у некоторых специальных сортов эмалей до 250 °С), а в газовой среде — 450—700 °С (у спецэмалей — свыше 1000 °С). Существенным недостатком эмалевых покрытий является их механическое разрушение под влиянием температурных воздействий, обусловленное различиями коэффициентов термического расширения эмалей и металлов. Эмали имеют небольшой предел прочности на растяжение, но прочность эмалевого покрытия резко возрастает с уменьшением его толщины. Другим недостатком является низкий коэффициент теплопроводности эмалей, что вызывает появление больших механических напряжений при охлаждении или нагревании.

Вязжущие материалы. Для защиты металлов и сплавов от коррозии широко применяют футеровку из вязжущих материалов, в основном силикатных цементов. В зависимости от преобладания кислотных или щелочных оксидов вязжущие материалы могут об-

ладать кислотоустойчивостью или щелочестойкостью. Кислотоупорный цемент получают, смешивая порошкообразные материалы — наполнитель и ускоритель твердения. Затворение проводят водным раствором силиката натрия (жидкое стекло). В качестве наполнителя используют богатые кремнеземом естественные породы (кварцевый песок, гранит, андезит) или искусственные силикатные материалы (плавленный диабаз или базальт). Поэтому по роду наполнителя различают андезитовый, диабазовый и базальтовый цементы. Ускорителем твердения служит фторсиликат натрия. Сразу после смешения порошкообразных компонентов и затворения полученная масса обладает высокой подвижностью, затем схватывается и твердеет. Этот процесс связан с химическими изменениями. Известно, что растворы жидкого стекла под действием углекислого газа и воды разлагаются с выделением кремнеземного осадка



В присутствии наполнителей твердение замешанной массы происходит только с поверхности. Образование геля кремниевой кислоты ускоряется при добавлении фторсиликата натрия



Выделившийся на поверхности наполнителя гель Si(OH)₄ затем дегидратируется с образованием SiO₂, уплотняющего и цементирующего зерна наполнителя. Поскольку при изготовлении цемента количество ускорителя значительно уступает стехиометрическому соотношению, то остается избыток силиката натрия, который переводят в кремнезем, обрабатывая цемент какой-либо кислотой. Фторсиликат натрия не только ускоряет твердение цемента, но и повышает его водостойкость. Вместе с тем избыток Na₂SiF₆ нежелателен, так как делает процесс схватывания неконтролируемо быстрым и уменьшает механическую прочность цемента и его проницаемость по отношению к минеральным кислотам. С другой стороны, при избытке жидкого стекла вода вызывает большую усадку и повышает пористость цемента. Силикатные цементы характеризуются высокой устойчивостью по отношению к кислотам даже при повышенных температурах. Их механическая прочность со временем возрастает благодаря постепенному обезвоживанию геля кремниевой кислоты. Свойства цемента в условиях воздействия серной кислоты и сульфидов улучшаются при замене натриевого жидкого стекла на калиевое. Силикатные цементы применяют и в качестве самостоятельного конструкционного материала — кислотоупорного бетона. При изготовлении последнего используют наполнители в виде полидисперсной порошкообразной массы с размером частиц от 0,15 до 0,3 мм, которые вместе с ускорителем загружают в бетономешалку и после перемешивания в течение 2—3 мин заливают жидким стеклом и вновь перемешивают. Свежеприготовленную массу выгружают и сразу же укладывают в

опалубку слоями толщиной 10—12 см, уплотняя каждый слой. Процесс схватывания и твердения бетона длится 5—6 дней. Разновидностью кислотоупорного бетона является жаростойкий бетон, в состав которого входят хромиты и шамот при минимальном содержании жидкого стекла и фторсиликата натрия. Жаростойкий бетон применяют до 1200—1300 °С, и поэтому его используют, например, в химической промышленности для футеровки колчеданных печей и изготовления таких печей без металлического корпуса. Армирование бетона стекловолокном привело к созданию разнообразных композитов, успешно заменяющих железобетон.

Керамические материалы

Особое место среди неметаллических неорганических материалов занимает керамика. Керамическими материалами называют любые поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. Совсем недавно средства массовой информации (телевидение, центральная печать, радио) почти одновременно распространили прогноз, в соответствии с которым XXI в. знаменует начало керамической эры. Что же лежит в основе подобного прогноза? Можно выделить несколько причин, среди которых наиболее существенны, с нашей точки зрения, следующие: 1) возможность на основе керамических материалов создавать принципиально новые материалы с необычными свойствами (например, пластичную керамику); 2) возможность создания на основе керамических материалов принципиально новых типов приборов и машин (например, электрохимических датчиков, химических источников тока, электролизеров с керамическими электролитами); 3) возможность существенного улучшения эксплуатационных качеств металлических конструкций благодаря использованию химических, механических и термически стойких керамических покрытий (например, циркона — $ZrSiO_4$).

Перспективность керамики как материала будущего обусловлена ее многофункциональностью, доступностью сырья, относительно низкими энергетическими затратами при получении, большой безопасностью и экологическими преимуществами керамического производства. Широкое применение новой керамики тормозится отсутствием специализированного технологического оборудования и методов неразрушающей диагностики, а также нехваткой высококвалифицированных специалистов с фундаментальной подготовкой по физике и химии твердого тела. Прогноз об исключительной роли керамики в будущей технике, технологии и повседневной жизни не случаен и основан также на глубоком анализе тенденций в ресурсообеспечении (сырье, энергия), состоянии окружающей среды (экология) и в состоянии политических отношений в современном мире, характеризующихся усилением военного противостояния и созданием новых средств массового уничтожения и контрсредств, обеспечивающих эффективную защиту. Последнее обстоятельство привлекло, в частности, внимание к пластичной

бескислородной керамике для бронепокровов, керамическим покрытиям ракет и других летательных аппаратов, обеспечивающим защиту от коррозии в экстремальных условиях, равно как и радиозащиту от радиолокационного обнаружения, к гибким пьезокомпозитам, являющимся необходимым элементом гидроакустических систем, обнаруживающих движущиеся подводные объекты.

Большинство керамических материалов являются кислородосодержащими соединениями. Среди них можно выделить две большие группы — силикатные керамические материалы (на основе глин и других силикатов) и керамические материалы из чистых тугоплавких оксидов (например, оксидов бериллия, магния, циркония, гафния, тория, урана и т. д.). К бескислородным принадлежат керамические материалы из карбидов, нитридов, боридов и силицидов. Рассмотрим лишь некоторые керамические материалы, применяемые в качестве конструктивных. Несколько ниже, при рассмотрении материалов и их классификации по структуре или свойствам, значительное внимание будет уделено керамике со специальными свойствами (магнитными, электрическими, оптическими и иными функциями).

В зависимости от состава и технологических параметров процесса получения керамики готовят плотные или пористые материалы. Последние характеризуются высоким водопоглощением и сравнительно мало применяются в качестве конструктивных материалов. Изделия из плотной керамики на основе силикатов отличаются высокой кислотостойкостью во всех минеральных кислотах (за исключением HF и H_3PO_4). Все керамические материалы за исключением бескислородных устойчивы при нагревании на воздухе вплоть до температур плавления или размягчения.

Сырьем для получения *силикатной керамики* служат глина, измельченный шамот (обожженная глина), полевой шпат и кварцевый песок. Для приготовления химически стойкой керамики применяют глины, содержащие от 20 до 40% Al_2O_3 , от 50 до 75% SiO_2 и минимальные количества CaO и Fe_2O_3 . Шамот играет роль скелета, вокруг которого формируются частицы глины. Песок предотвращает сильную усадку при обжиге, а полевой шпат играет роль плавня, облегчающего получение плотной керамики. Введение в шихту плавящих SiO_2 , глинозема, SiC и муллита улучшает механические свойства такой керамики. Пластичную массу, получаемую из смеси указанных веществ при добавлении воды, подвергают формованию или прессованию, а затем сушат и обжигают при достаточно высокой температуре (так называемая керамическая технология получения материалов). Недостатками силикатной керамики являются хрупкость и чувствительность к перепадам температур. Поэтому керамические конструктивные материалы эксплуатируют, избегая ударов, толчков, натяжений, а также резких колебаний температуры. Среди силикатной керамики важнейшим видом является *фарфор*, получаемый спеканием тонкодисперсных материалов, состоящий из кристаллической и стеклообразной фаз. Как конструктивный материал чаще всего используют

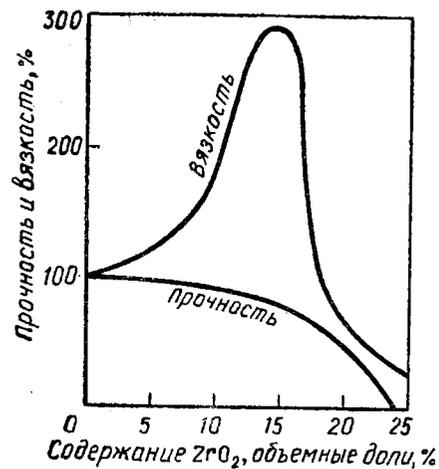


Рис. 17.

Изменение вязкости и прочности алюмооксидной керамики в зависимости от содержания тонкодисперсного оксида циркония (IV).

$ZrSiO_4$), а также керамика из чистых оксидов и керамика на основе бескислородных тугоплавких соединений (рис. 17).

Огнеупоры из чистых оксидов (Al_2O_3 , BeO , MgO , CaO , ZrO_2 , Y_2O_3 , ThO_2) имеют высокие температуры плавления, отличаются исключительной стойкостью в окислительной среде. Изделия из них получают высокотемпературным спеканием, горячим прессованием или электрофорезом. Огнеупорные материалы применяют для футеровки сводов мартеновских или электрических печей, печей обжига цемента, из них готовят тигли, стойкие к расплавленным фосфатам, хлоридам, кислым шлакам, стаканы для разлива стали и т. д. Самой высокой среди огнеупоров теплопроводностью и теплоемкостью обладает корундовая керамика (на основе Al_2O_3), что делает ее незаменимой в ядерной технике. **Огнеупоры на основе бескислородных соединений** также получили широкое распространение для футеровки подов коксовых печей, изготовления тиглей, используемых при плавлении кварца (карборунд SiC), для высокотемпературных нагревателей, устойчивых на воздухе ($MoSi_2$) или в вакууме (карбиды циркония, гафния, тантала, ниобия), для осуществления процессов, связанных с испарением тугоплавких металлов (нитриды бора, кремния, алюминия). Исключительно перспективны керамические материалы на основе оксинитридов алюминия и кремния. Их можно в нагретом до $1200^\circ C$ состоянии резко охлаждать погружением в холодную воду без риска образования трещин. В сосудах из такой керамики можно плавить железо, медь, алюминий и другие металлы. Материалы на основе системы « $Si-Al-N-O$ » своим многообразием свойств напоминают семейство силикатов.

твердый фарфор, содержащий небольшое количество плавней, но иногда применяют и мягкий фарфор, в котором количество плавней существенно выше. Аппаратуру, трубы и детали из твердого фарфора используют в производстве фармацевтических препаратов, витаминной и пищевой промышленности, в производствах органического синтеза. Другую важную группу силикатной керамики составляют огнеупорные и высокоогнеупорные материалы. К ним относятся магнезитовые огнеупоры (на основе MgO), форстеритовые (на основе Mg_2SiO_4), хромомagneзитовые (получаемые из $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$), цирконовые огнеупоры (на основе

Безусловно, что в кратком обзоре невозможно охарактеризовать все классы неорганических материалов, однако нельзя не сказать о графитовых материалах, которые выделяются исключительно высокой теплопроводностью, превышающей теплопроводность многих металлов и сплавов. Это качество наряду с химической инертностью и термической стойкостью при резких перепадах температур, высокой электрической проводимостью и хорошими механическими свойствами сделали *графит и материалы на его основе* незаменимыми в различных областях техники и промышленности. В частности, в химической промышленности применение графита особенно эффективно для изготовления теплообменной аппаратуры, эксплуатируемой в агрессивных средах. На ее поверхности в значительно меньшей степени откладываются накипь и загрязнения, чем на поверхности всех других металлических и неметаллических материалов. Сырьем для получения искусственного графита служит нефтяной кокс, к которому добавляют каменноугольный пек, играющий роль вяжущего материала при формировании изделий из графитовой шихты. Сам цикл получения изделий включает измельчение и прокаливание сырья, смешение шихты, прессование, обжиг и графитизацию. Условия обжига тщательно подбирают, чтобы избежать появления механических напряжений и микротрещин. При графитизации обожженных изделий, проводимой при температуре $2800-3000^\circ C$, происходит образование упорядоченной кристаллической структуры из первоначально аморфизованной массы. Чтобы изделиям из графита придать непроницаемость по отношению к газам, их пропитывают полимерами, чаще всего фенолформальдегидными, или кремнийорганическими смолами, или полимерами дивинилацетилена. Пропитанный графит химически стоек даже при повышенных температурах. На основе графита и фенолформальдегидных смол в настоящее время получают новые материалы, свойства которых существенно зависят от способа приготовления. Материалы, формируемые при повышенных давлениях и температурах, известны под названием *графитопластов*, а материалы, получаемые холодным литьем, названы *графитолитами*. Графитолит, например, применяют не только как конструкционный, но и как футеровочный материал. Он отверждается при температуре $10^\circ C$ в течение 10—15 мин, имеет высокую адгезию ко многим материалам, хорошо проводит тепло и может эксплуатироваться вплоть до $140-150^\circ C$. В последнее время разработан метод закрытия пор графита путем отложения в них чистого углерода. Для этого графит обрабатывают углеводородными соединениями при высокой температуре. Образующийся твердый углерод уплотняет графит, а летучие продукты удаляются. Такой графит назван *пироуглеродом*.

Композиционные материалы

Очевидно, что граница между металлическими и неметаллическими материалами довольно условна. Выше уже рассматривались материалы, получаемые в результате металлизации пласт-

масс. Существуют материалы на основе металлизированных огнеупоров, полученные оксидированием или фосфатированием металлов, гумированием (покрытие поверхности металла слоем эбонита или резины) или в результате прокатки нагретого металлического листа и полимера с образованием *металлопластов*. Наибольшее единение металлических и неметаллических материалов достигается в *композитах*, образованных сочетанием химически разнородных компонентов с четкой границей раздела между ними. Композиты можно выделить в качестве самостоятельной группы при классификации материалов. Сочетание разнородных веществ в композите дает эффект, равносильный созданию нового материала, свойства которого и качественно и количественно отличаются от свойств каждого из составляющих компонентов. Обычно композиционные материалы состоят из пластичной основы (матрицы) и наполнителя — включений специальных компонентов в виде порошков, волокон, стружки или частиц любой иной формы. Включения обеспечивают прочность и жесткость композиции, а связующий материал — адгезию между составляющими компонентами, прочность и пластичность при воздействии нагрузок. В некоторых случаях связующий материал предохраняет наполнитель от агрессивного воздействия окружающей среды. Свойства композитов определяются не только их составом, но и взаимным расположением и размерами частиц различных фаз, прочностью связи. Граница раздела включения — основа. Основой могут быть металлы и сплавы, полимеры, неметаллические вещества типа керамики. Из-за многообразия композиционных материалов их классификация вызывает известные трудности. Лишь условно можно выделить следующие типы: 1) металлы, упрочненные металлическими и неметаллическими волокнами; 2) дисперсноупрочненные материалы; 3) керамико-металлические материалы (*керметы*); 4) наполненные органические полимеры (*норпласты*); 5) газонаполненные материалы (*пены*).

Некоторые из подобных композитов уже встречались нам при рассмотрении и классификации материалов. Это стеклопластики, материалы на основе древесины и многие другие композиты на основе полимерных соединений. Примером волокнистых композиционных материалов с металлическими волокнами могут служить алюминий и магний, армированные высокопрочной стальной проволокой, или медь и никель, армированные вольфрамовой проволокой. Несмотря на их термодинамически неравновесное состояние, они устойчивы при температурах ниже 400°C. Скорость диффузии в тугоплавком волокне очень мала, и химического взаимодействия не происходит. Большое внимание в последнее время уделяют попыткам создания волокнистого композиционного материала с матрицей на основе никеля, который служит основой важнейших современных жаропрочных сплавов, упрочненной волокнами вольфрама. При содержании вольфрама в никеле, равном его растворимости, матрица не растворяет волокна. Однако такая композиция имеет низкую жаропрочность и большую плотность.

Эти недостатки устраняют, вводя в матрицу хром, титан или алюминий. Наиболее перспективными уплотнителями композиционных материалов являются монокристаллические нитевидные кристаллы тугоплавких оксидов, нитридов, карбидов и боридов. Последние характеризуются уникально высокой прочностью, обусловленной совершенством их структуры и поверхности. В настоящее время разработаны волокнистые композиционные материалы с непрерывными поликристаллическими волокнами бора, углерода и тугоплавких соединений. Оказалось, что у этих волокон модуль упругости, плотность и температура плавления мало отличаются от таковых у нитевидных кристаллов. Однако они значительно уступают им в прочности. Например, прочность одного из наиболее жаропрочных алюминиевых сплавов САП-3 составляет при 500°C $6,4 \cdot 10^8$ Н/м², а алюминия, упрочненного борным волокном, достигает $1,2 \cdot 10^9$ Н/м².

Дисперсноупрочненные материалы — более широкий класс композитов, чем металлы, упрочненные волокнами. Напомним, что дисперсноупрочненными называют металлические материалы, упрочненные дисперсными частицами тугоплавких соединений. Отличительной особенностью их является наличие высокодисперсных, равномерно распределенных на заданном расстоянии друг от друга частиц фазы упрочнителя, не взаимодействующих активно с матрицей, не растворяющихся в ней вплоть до температуры плавления и искусственно вводимых в сплав на одной из технологических стадий его приготовления. Первый дисперсноупрочненный материал (вольфрам, упрочненный ThO₂) был создан свыше 60 лет назад. Максимальный эффект упрочнения достигается при достаточно малом размере частиц (0,01—0,06 мкм), их равномерном распределении и оптимальном расстоянии между ними (0,1—0,5 мкм). Общее количество упрочняющей фазы обычно не превышает 5—10%. В отличие от дисперсионно-твердеющих сплавов, у которых упрочняющая дисперсная фаза выделяется из пересыщенного твердого раствора (дюралюминий, бериллиевые бронзы, железо-никелево-хромовые сплавы), в дисперсноупрочненных композиционных материалах эта фаза вводится искусственно. Наиболее известные дисперсноупрочненные композиционные материалы — ТД-никель (Ni+0,2% ThO₂), ТД-нихром (Ni+20%, Cr+2% ThO₂), В9У-1 (Ni+2,5% ThO₂).

Керметы — керамико-металлические материалы — это гетерофазные композиции, получаемые методом порошковой металлургии и обладающие комплексом улучшенных свойств. Они отличаются от дисперсноупрочненных сплавов тем, что основной фазой в них является керамическая. Первым керметом конструкционного назначения была композиция оксид алюминия — хром, которую удалось улучшить введением различных добавок. Более перспективным оказался кермет оксид алюминия — тугоплавкий металл (молибден, вольфрам, тантал). Широкое применение в атомной технике нашли керметы на основе оксидов урана и тория UO₂—Mo(W); ThO₂—Mo(W), а также на основе оксида циркония

(IV) ZrO_2-Ti (Mo, W). Из числа керметов на основе карбидов наибольшее распространение получили твердые сплавы WC—Co. Кермет $Al_2O_3 - 15\%$, Cr — 25%, W — 60% используют в ракетном двигателе, работающем на твердом топливе. Многие керметы обладают высокой износостойкостью и применяются для изготовления штампов, фильер, матриц для протяжки металлов методом холодной деформации и пресс-форм в порошковой металлургии. Материал на основе $Cr_3C_2 - 83\%$, Ni — 15%, W — 2% используют для изготовления деталей насосов, подающих соленую воду при температурах, близких к кипению, клапанов нефтяных скважин, сопел для агрессивных жидкостей и газов. Широкое применение керметы получили и в измерительной технике, для изготовления термоэлектродных катодов, а в ядерной технике — в качестве тепловыделяющих элементов (UO_2-Al —сталь), защитной арматуры (Cr_2O_3-Cr), регулирующих и аварийных стержней (оксиды PЗЭ — нержавеющей сталь).

Пластики, армированные или же наполненные дисперсными фазами, обладают замечательными свойствами: высокой удельной прочностью в сочетании с химической стойкостью, низкой теплопроводностью и технологичностью в изготовлении деталей и конструкций. Армированные пластики со специальными наполнителями применяют в качестве теплозащиты объектов космической техники, а также в конструкциях с высокой продольной устойчивостью.

В технологии композиционных материалов используют разнообразные химические, физические и механические процессы. Для их осуществления имеет широкий набор альтернативных технологических приемов и методов. Например, методы жидкофазного, твердофазного или газофазного совмещения компонентов. Отдельно можно рассматривать химические и электрохимические методы, в которых один из компонентов создается в процессе или в результате химической или электрохимической реакции. Общей особенностью технологии композиционных материалов по сравнению с традиционными является совмещение или параллельное протекание нескольких технологических операций, например пропитка и полимеризация (или кристаллизация), закалка и дисперсионное упрочнение и т. д. Отметим, что в технологии композиционных материалов используют практически все технологические методы и приемы, разработанные отдельно как для органических, так и для неорганических веществ и материалов. Одно только перечисление подобных технологических приемов займет достаточно много места. Ведь к ним относятся непрерывное литье, методы направленной кристаллизации эвтектических сплавов, способы получения монокристаллов, прессование с последующим спеканием, диффузионная сварка под давлением, сварка взрывом, прокатка, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, газотермическое напыление и мн. др.

Рассказ о современных материалах и о роли химии в их разработке и получении можно существенно расширить и дополнить, если рассматривать и классифицировать их по структурному признаку. В твердофазном материаловедении понятие структуры — собирательное название характеристик материалов. Оно может означать как пространственное взаимное расположение атомов или ионов относительно друг друга (кристаллическая или рентгенографическая структура), так и взаимное расположение структурных элементов и фаз в поликристаллическом материале (микроструктура или керамическая структура). Иногда еще говорят о тонкой (реальной) кристаллической структуре, или субструктуре, имея в виду поверхностные и объемные несовершенства типа областей когерентного рассеяния, остаточных микроискажений и дефектов упаковки. Обычно твердые тела делят на две большие группы — кристаллические и некристаллические (аморфные или стеклообразные). Первые характеризуются наличием дальнего порядка в расположении атомов, ионов или молекул, а вторые — отсутствием такового. Согласно современной терминологии стеклом называют все аморфные тела, полученные путем переохлаждения расплава независимо от их химического состава и температурной области затвердевания, обладающие в результате постоянного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел. При этом процесс перехода из жидкого в стеклообразное состояние обратим. Промежуточную группу образуют стеклокристаллические материалы, многие из которых уже рассматривались. Это ситаллы, в том числе и шлакоситалл. В группу некристаллических материалов, помимо хорошо всем известных стекол, в последнее время входят аморфные металлы и сплавы переходных металлов с неметаллами. *Аморфные металлы* можно получать различными методами, но среди них лишь способ быстрой закалки из жидкого состояния имеет пока практическое значение. В настоящее время применяют два основных метода: 1) расплющивание капель; 2) быстрая закалка расплава на вращающемся металлическом диске или барабане, охлаждаемом до очень низких температур (чаще всего до температуры жидкого азота — $196^\circ C$). Аморфные металлические материалы, полученные в виде ленты, называют *металлическими стеклами*. Для изготовления массовых изделий из аморфных металлов чаще всего применяют метод ударного сжатия при прессовании аморфных порошков. Среди металлических стекол, находящихся практическое применение, в первую очередь интересны материалы, сочетающие свойства сверхпроводников с удовлетворительными механическими свойствами, в частности высокой прочностью и определенной степенью деформируемости. Интересно, что и в этой области используют приемы частичной кристаллизации металлических стекол. По сути дела так получают *стеклокристаллические материалы* с требуемыми меха-

ническими параметрами. Например, металлические стекла состава $(\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x)_{60}\text{V}_{40}$ могут быть частично или полностью закристаллизованы с образованием высокотемпературного сверхпроводника $(\text{Hf}_{1-x}\text{Zr})\text{V}_2$. В этом случае кристаллическая сверхпроводящая фаза является хрупкой и обладает неудовлетворительными механическими свойствами. Аморфная матрица, из которой она получается, имеет повышенную механическую прочность. Таким образом, если изготовить магнит или другое устройство, используя аморфный материал, а затем подвергнуть его термообработке, можно обойти многие практические трудности, связанные с обработкой хрупкого материала. Эти и другие потенциальные приложения металлических стекол и стеклокристаллических материалов до настоящего времени остаются в основном неизученными. Будущие исследования решат вопрос о том, станут ли сверхпроводящие металлические стекла играть существенную роль в технике.

Безусловно, что группа кристаллических материалов является наиболее обширной. Среди них имеет смысл выделить монокристаллы, поликристаллические материалы, ультрадисперсные кристаллические порошки и пленки. Формально сюда же можно отнести материалы на основе жидких кристаллов, полученные относительно недавно, но уже нашедшие широкое применение.

Монокристаллические материалы составляют основу современной полупроводниковой и вычислительной техники, оптических квантовых генераторов, методов голографии. Искусственные монокристаллы получают различными способами из расплавов, растворов из парообразной или твердой фазы. В первом твердотельном лазере, построенном в 1960 г., в качестве рабочего элемента использован монокристалл рубина. Рубин — это кристалл корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), содержащий примеси ионов хрома, Cr^{+3} . Присутствие ионов хрома придает кристаллам корунда красную окраску. В оптических квантовых генераторах (ОКГ) чаще всего применяют бледно-розовый рубин с содержанием хрома около 0,05%. При повышении количества хрома окраска становится уже ярко-красной, а в дальнейшем переходит в зеленую. Кристаллы рубина по своим физико-химическим свойствам в определенной степени уникальны и отвечают всем требованиям, предъявляемым к материалам для ОКГ. Они обладают высокой теплопроводностью, что позволяет избежать их саморазогрева во время работы, имеют высокую оптическую и механическую однородность, исключают паразитное поглощение и рассеяние энергии, обладают высокой термической, механической и химической стойкостью. Монокристалл рубина для ОКГ должен быть длиной от 50 до 300 мм и диаметром 5—25 мм. Кристаллы такого размера получают синтетическим путем. Одним из наиболее распространенных методов синтеза монокристаллов рубина остается способ, предложенный в 1891 г. Вернейлем. Ультрадисперсный порошкообразный оксид алюминия, легированный оксидом хрома (III), попадает в пламя кислородно-водородной горелки, где температура достигает 2000 °С, плавится и опускается на расплавленную верхнюю часть

затравочного кристалла. Последний постепенно смещают вниз, так что на выходе из высокотемпературной зоны печи образуется фронт кристаллизации. Обычно средняя скорость роста кристаллов по методу Вернейля не превышает 12—18 мм/ч при диаметре кристалла около 15 мм. Сейчас основная масса синтетических кристаллов корунда, рубина и сапфира во всем мире выращивается по этому методу.

Следующим по значению и распространенности материалом для ОКГ является алюмоиттриевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Его легируют ионами РЗЭ, в частности гольмия, эрбия, туллия, иттербия в сочетании с хромом или без него. Однако наибольшее распространение получил алюмоиттриевый гранат, легированный неодимом и хромом. Монокристаллы гранатов чаще всего выращивают из раствора в расплаве.

Помимо уже названных материалов, для ОКГ применяют оксиды РЗЭ и иттрия, в первую очередь Y_2O_3 , Lu_2O_3 , Gd_2O_3 , легированные неодимом или европием, а также материалы на основе кислородных соединений элементов VI группы периодической системы (вольфраматы и молибдаты щелочноземельных элементов, например CaWO_4) и V группы ($\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, YVO_4).

Быстрое развитие голографии в начале 60-х гг., тесно связанное с применением лазеров, привело к идее создания голографических запоминающих устройств. До сих пор еще не найден идеальный оптический регистрирующий материал, который удовлетворял бы всем техническим требованиям, таким, как чувствительность, быстродействие, сохранение информации и др. Пока приоритет сохраняется за несколько необычным классом материалов так называемых электрооптических кристаллов. Здесь особо следует выделить нецентросимметричные кристаллы, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, например ниобат лития LiNbO_3 . Голографическую запись первоначально осуществляли на чистых кристаллах ниобата лития. Однако такой материал обладает очень низкой чувствительностью к записи. Качество записи удалось резко повысить при легировании кристаллов ниобата лития ионами переходных элементов, например ионами железа. Голограммы, записанные на монокристаллах сегнетоэлектриков, обладают различной стабильностью — от нескольких секунд, например материал на основе $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, до многих недель (LiNbO_3 , легированный ионами железа).

Сейчас уже известно большое количество других сегнетоэлектрических оксидных материалов, которые наряду с ниобатом лития могут использоваться в качестве регистрирующих сред в голографических системах памяти. Например, это классический сегнетоэлектрик BaTiO_3 со структурой перовскита, танталат лития — LiTaO_3 , смешанные ниобаты бария и стронция $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$, бария и натрия $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ и некоторые другие монокристаллы.

Наиболее широкое применение монокристаллы получили в области радиоэлектронной и вычислительной техники. Здесь используют монокристаллы полупроводниковых соединений, такие, как

кремний, германий, арсенид галлия — GaAs и некоторые другие. Так, технология изготовления элементной базы современной вычислительной техники — интегральных микросхем — в значительной степени основывается на использовании монокристаллических полупроводниковых материалов (в частности, кремния) высокой степени чистоты. Сверхчистый кремний — наиболее чистый из всех известных веществ. Содержание в нем примесей, отрицательно сказывающихся на его полупроводниковых свойствах, меньше $10^{-6}\%$, т. е. меньше 10^{12} — 10^{13} атомов в 1 см^3 . В настоящее время производство важнейших монокристаллических материалов для полупроводниковой электроники достигает в мире десятков тонн в год.

В развитии элементной базы вычислительной техники тесно переплетались возможности монокристаллических и пленочных материалов. В основу технологии изготовления интегральных микросхем (ИМС) были положены следующие методы: 1) возможность локальной диффузии донорных и акцепторных примесей в монокристаллический полупроводник — кремний, с использованием в качестве защитного слоя пленки из оксида кремния (IV), выращенной на поверхности кремния при высокотемпературной обработке в окислительной среде (термическое окисление); 2) применение метода фотолитографии, позволившего создать в полупроводнике n — p -переходы малых размеров и сложной конфигурации с помощью локальной диффузии; 3) использование химических методов защиты n — p -переходов от окружающей среды пленками из SiO_2 .

На современном этапе развития микроэлектроники используют два основных метода создания ИМС на монокристаллических подложках: 1) локальное воздействие на микроучастки полупроводникового монокристалла с целью придания им свойств, соответствующих функциям микроэлемента (триода, резистора и т. д.), и их соединений — это так называемые полупроводниковые ИМС; 2) образование микросхем в твердом теле посредством нанесения пленок различных материалов на общее основание (подложку) с одновременным формированием из них микроэлементов и их соединений — пленочные ИМС.

Очевидно, что два различных технологических метода являются дополняющими друг друга. Их комбинирование привело к разработке ИМС нового типа — гибридных ИМС.

Пленочные материалы. Для получения пленок на поверхности материалов применяют различные методы. Один из них — эпитаксия. Напомним, что эпитаксией называют ориентированный рост слоев материала на поверхности монокристалла, кристаллическая решетка которых повторяет структуру подложки. Методы эпитаксиального наращивания обычно подразделяют на две группы: прямые и косвенные. При прямых методах частицы полупроводника переносятся от источника на подложку без промежуточных химических реакций путем испарения из жидкой фазы, сублимацией и т. п. При косвенных методах атомы полупроводника полу-

чают на поверхности пластины в результате разложения паров его соединений. К ним относятся методы, основанные на восстановлении в водороде хлоридов, бромидов и иодидов кремния и германия. Сейчас успешно развивается технология не только гомоэпитаксиального (например, пленки кремния на поверхности кремниевой монокристаллической подложки), но и гетероэпитаксиального наращивания слоев кремния на диэлектрической подложке, в частности из сапфира. Такая технология обеспечивает получение структурных элементов ИМС с хорошей изоляцией между ними.

Помимо эпитаксиальных монокристаллических пленок, осаждаемых на кристаллические подложки, широко используют в микроэлектронике тонкие поликристаллические и аморфные пленки других материалов. На основе подобных пленок изготавливают не только пассивные, но и активные элементы ИМС, работающие с использованием основных носителей заряда. Для данных целей применяют полупроводниковые (металлические, резистивные, диэлектрические) поликристаллические и аморфные пленки. Последние обычно получают методом вакуумного напыления. Металлические пленки, наносимые на изолирующий слой оксида кремния (IV), служат для создания внутренних соединений элементов ИМС, а также дают возможность осуществлять присоединение электрических выводов к микросхеме. Для этой цели широко применяют материалы на основе золота, никеля, свинца, серебра, хрома, алюминия, а также сплавы систем хром — золото, титан — золото, молибден — золото и некоторые другие.

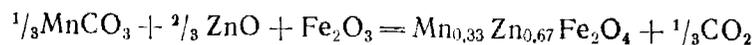
КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ПО СВОЙСТВАМ

При рассмотрении обширного класса поликристаллических керамических материалов классификацию их по структуре весьма удачно можно дополнить классификацией по свойствам. В частности, из многочисленных свойств, присущих подобным твердофазным материалам, можно рассмотреть, например, электрические и магнитные.

Магнитные материалы в зависимости от их свойств и областей применения можно условно разделить на магнитомягкие и магнитотвердые, материалы с прямоугольной петлей гистерезиса, магнитострикционные и материалы для магнитной записи. По природе магнетизма их относят к одной из двух групп — ферромагнетики или антиферромагнетики. Первые характеризуются однонаправленным упорядоченным расположением магнитных моментов неспаренных электронов, принадлежащих взаимодействующим атомам. Вторые имеют две или более магнитные подрешетки, каждая из которых образована ионами, занимающими одни и те же кристаллографические позиции. Широко распространенными антиферромагнетиками являются ферриты — соединения на основе оксида железа (III). У наиболее распространенных ферритов со структурой шпинели (MFe_2O_4) ионы в тетраэдрических и октаэ-

рических узлах образуют отдельные подрешетки, а суммарный магнитный момент равен разности магнитных моментов этих подрешеток. Керамические материалы на основе ферритов, как и магнитные сплавы, имеют доменную структуру, высокую магнитную проницаемость и типичную гистерезисную кривую намагничивания. В отличие от магнитных сплавов ферритами, как правило, свойственно высокое электрическое сопротивление и как следствие этого малые потери энергии при перемагничивании, что делает их незаменимыми в технике высоких и сверхвысоких частот.

Следует отметить, что многие магнитные свойства ферритов являются структурно-чувствительными, т. е. существенно зависят от керамической структуры материала, включая размер и форму кристаллитов, размер, форму и распределение пор. Поэтому проблема изготовления ферритовых керамических материалов с хорошо воспроизводимыми свойствами сводится в значительной мере к получению материалов не только с определенным химическим составом, но и определенной керамической структурой. Более того, получение керамических материалов с воспроизводимыми свойствами является ключевой проблемой материаловедения. Далеко не всегда удается получить материал с необходимым набором свойств, даже если его технология кажется достаточно освоенной, а в процессе изготовления не допущено очевидных технологических промахов. Неудачи особенно часты при получении твердофазных материалов, структура которых формируется в результате топохимических процессов, крайне чувствительных к исходному сырью и способам его переработки. Разумеется, что неприятности значительно усугубляются, когда требования к качеству материалов по тем или иным причинам повышены. Например, технология обычной керамики, используемой в бытовых целях, в свое время была автоматически перенесена на получение специальных видов оксидной керамики, в том числе и магнитных материалов. Напомним, что эта технология включает смешение компонентов керамической массы в мельницах, формование смеси и высокотемпературный обжиг (спекание). Последовательное осуществление этих операций при приготовлении специальной керамики далеко не всегда приводит к успеху. Причины подобных неудач можно рассмотреть на примере получения ферритов с высокой магнитной проницаемостью, в частности марганец-цинковых ферритов состава $Mn_{0,33}Zn_{0,67}Fe_2O_4$. Такие ферриты являются основными материалами для создания современных средств магнитной записи с целью высококачественного воспроизведения звука, телевизионных изображений и особенно для регистрации и хранения больших массивов информации. Отметим, что марганец-цинковые ферриты являются наилучшим материалом и для теле- и радиоаппаратуры, так как благодаря исключительно низким диэлектрическим потерям пригодны для изготовления сердечников вторичных источников питания. При их синтезе обычно осуществляют твердофазную реакцию



Но сделать это совсем не просто. Смешав соответствующие компоненты, спрессовав смесь и произведя высокотемпературный обжиг (допустим, при 1200°C), убеждаются, что в большинстве случаев не удается получить чистый целевой продукт. Многое зависит от качества исходного сырья (включая содержание примесей, его химическую и термическую историю). Можно, разумеется, как это делают на практике, попытаться исправить положение дел, например повысить температуру. Но тогда неизбежны неконтролируемые потери летучего оксида цинка и диссоциация оксида железа (III) с образованием магнетита — Fe_3O_4 . И то и другое изменяет состав и существенно ухудшает свойства (увеличение магнитных и диэлектрических потерь, особенно на сверхвысоких частотах). Если, сохранив температуру обжига, прибегнуть к повторным операциям измельчения и обжига, то возрастает степень загрязнения продукта материалом мельницы. Неконтролируемым образом ухудшаются его свойства. Известно, что содержание некоторых примесей (например, оксида натрия) в количестве до 0,01% заметно снижает магнитную проницаемость. Выход из положения пытаются найти, закупая за рубежом специальное сырье, в том числе оксид железа. Однако, оставаясь в рамках керамической технологии, достигают незначительных результатов. Большая часть сырья по сути дела расходуется на получение магнитных материалов среднего качества. Не лучше обстоит дело и с другими типами керамических твердофазных материалов. Решение проблемы, по-видимому, возможно лишь при создании принципиально новых технологий, в частности замены традиционной керамической технологии другими, более совершенными. Известное развитие получили варианты керамического метода, в которых в качестве исходных сырьевых материалов используют смеси сульфатов, нитратов, карбонатов или гидроксидов соответствующих элементов, подвергаемые термическому разложению после тщательного измельчения и смешения.

В последние годы интенсивно разрабатывают методы получения порошков для керамических изделий из твердых растворов солей и гидроксидов. В таких растворах, а также в продуктах их термического разложения керамикообразующие компоненты находятся в более высокой степени смешения, чем в системе, образованной из смеси солей или оксидов. При этом существенное развитие получили как способы равновесной кристаллизации из растворов, так и методы неравновесной кристаллизации, в том числе: 1) соосаждение в форме малорастворимых соединений; 2) образование осадков методом замены растворителя (высаливание); 3) распылительная сушка водно-солевых растворов; 4) кристаллизация растворов в условиях высоких скоростей охлаждения. Отметим, что неравновесные методы кристаллизации в принципе можно использовать для синтеза как твердых растворов солей, так и высококоординатных механических смесей. Весьма перспективна с этой точки зрения технология, основанная на сочетании низко- и высокотемпературных воздействий, получившая название криохимиче-

ской. Промышленная технология керамических материалов включает несколько процессов: приготовление растворов индивидуальных солей; химический анализ их на содержание основного вещества; приготовление смешанного раствора при строгом дозировании индивидуальных растворов; диспергирование раствора различными методами с получением поли- или монодисперсных капель и замораживанием их в хладагенте (например, в жидком азоте); удаление растворителя (льда) методом сублимационного обезвоживания в вакууме, либо в результате взаимодействия с органическими растворителями при пониженных температурах; термическое разложение образовавшейся солевой массы с получением оксидного порошка. Дальнейшие приемы включают стадии формования и спекания конечных изделий. В ряде случаев процесс спекания заменяют горячим прессованием, позволяющим получать мелкокристаллическую керамику с плотностью, близкой к рентгенографической. Данная технология была использована для получения Mg—Mn-ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса и Ni—Zn-ферритов, предназначенных для изготовления магнитных головок, применяемых в устройствах магнитной и видеозаписи. Криохимическая технология позволяет получить необходимую магнитную керамику, причем в отличие от керамической технологии удается обеспечить существенно более высокую воспроизводимость свойств при стабилизации технологических параметров процесса.

Однако перспективность криохимической технологии состоит не только в изготовлении магнитных материалов с воспроизводимыми свойствами, но и в возможности применения ее для синтеза разнообразной керамики с электрическими, каталитическими, химическими, оптическими, механическими и другими функциями, а также сырья для получения монокристаллических материалов и пленок.

Среди материалов, обладающих электрическими свойствами, обычно рассматривают *проводники, полупроводники и диэлектрики*. Различия между ними определяются характером химической связи и структурой энергетических зон, возникающих в результате взаимодействия атомов или ионов, составляющих кристаллическую решетку. Энергетическая диаграмма полупроводникового кристалла в отличие от диэлектрика характеризуется более узкой полосой запрещенных энергий. Некоторые важнейшие полупроводниковые материалы для электронной техники уже были рассмотрены (германий, кремний, арсенид галлия). В то же время существует много перспективных соединений типа $A^{III}B^V$ (A^{III} —Ga, In; B^V —Sb, As, P) и $A^{II}B^{IV}$ (A^{II} —Zn, Cd, Hg; B^{IV} —S, Se, Te). Первые из них обладают исключительно высокой подвижностью носителей заряда, а вторые позволяют в широком интервале изменять ширину запрещенной зоны. Среди диэлектриков со специальными свойствами в первую очередь следует выделить сегнето- и пьезоэлектрические материалы для квантовой электроники, включая активные среды лазеров и мазеров. Первые из них склонны к поляризации только под влиянием внешних механических воз-

действий, а последние характеризуются самопроизвольной поляризацией, обусловленной асимметрией в расположении ионов, составляющих кристалл. Сейчас известно свыше 400 сегнетоэлектриков, из которых около половины были синтезированы впервые в нашей стране. Пьезокерамические изделия находят широкое применение в радиотехнике, гидро- и электроакустике, в вычислительной технике и в оптоэлектронике. Наиболее известны пьезокерамические материалы на основе цирконата-титаната свинца ($Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$), в том числе легированные оксидом лантана, и на основе сульфоиодида сурьмы. К числу диэлектриков относятся и так называемые твердые электролиты, которые благодаря исключительно высокой подвижности катионов или анионов обладают ионной проводимостью униполярного характера и являются основой для создания новых типов источников тока, электрохимических преобразователей, сверхъёмких конденсаторов и развития так называемой микроионики. К числу керамических твердых электролитов относятся: полиалюминат натрия $Na_2O \cdot nAl_2O_3$ ($5,5 < n < 8,5$) со структурой β -глинозема, имеющий проводимость по ионам натрия; твердые растворы в системе ZrO_2 — Y_2O_3 с флюоритной структурой, обладающие кислородной проводимостью; титанат лития — $Li_2Ti_3O_7$ со структурой рамсделита и высокой проводимостью по ионам лития и мн. др. Некоторые из них являются суперионными проводниками, т. е. при комнатной температуре имеют ионную проводимость, не уступающую проводимости водных растворов или расплавов сильных кислот и щелочей.

Следует отметить, что современная тенденция развития материаловедения — создание *гибридных материалов*, т. е. материалов, сочетающих в себе несколько традиционных функций. Примером могут служить магнитные полупроводники, т. е. полупроводники, обладающие к тому же магнитным порядком. Перспективным классом магнитных полупроводников являются халькохромиты со структурой шпинели, в которых тесная взаимосвязь магнитных и полупроводниковых свойств приводит к оригинальным эффектам, таким, как аномально высокое отрицательное магнитное сопротивление, смещение границ запрещенной зоны при наложении магнитного поля и фотоферромагнитный эффект. Обширный класс халькохромитов со структурой шпинели включает многочисленные композиции, состав которых в простейшем случае может быть выражен общей формулой MCr_2X_4 , где M —Cu, Cd, Fe, Co, Ni, Zn, Hg, Ga, а X —S, Se, Te. Другими примерами материалов с гибридными свойствами являются сегнетоэлектрики, обладающие магнитным упорядочением, либо электронно-ионные проводники — своеобразные комбинации металла с твердым электролитом, реализуемые в одной кристаллической решетке. К последним относятся литий-ванадиевые бронзы ($Li_xV_2O_5$), большая электронная проводимость которых сочетается с высокой подвижностью ионов лития.

Широта и многообразие современных материалов ставит перед химиками принципиально новую задачу — сознательное конструирование материалов с требуемыми функциями или их совокупностью. Хотя подобная методология создания материалов еще недостаточно разработана, можно утверждать, что при конструировании новых материалов важную роль играют фундаментальные химические принципы. Они основаны на использовании хорошо известных закономерностей и приемов решения конкретных задач с учетом соображений технологической простоты и экономической целесообразности.

Совокупность принципов составляет систему, определяющую с позиций химика возможные пути решения стоящей материаловедческой задачи. Изначально принципы равноправны (составляют своеобразный набор альтернатив), но при сопряжении с конкретной задачей в результате анализа имеющихся данных из них выделяют тот, который представляется на этой стадии деятельности определяющим (ключевым), и решают вопросы, связанные с реализацией этого принципа. Каждый следующий шаг предпринимается в результате возвращения к системе принципов в целом и выделения следующей доминанты. Ниже дана краткая характеристика этих закономерностей и приемов.

1. *Принцип периодичности изменения свойств твердофазных соединений элементов, расположенных в порядке возрастания атомного номера.* Он является следствием закона периодичности изменения электронных состояний атомов химических элементов, расположенных в естественном ряду. В простейшем случае принцип иллюстрируется вариантом периодической системы, характеризующим свойства химических элементов в форме простых веществ как материалов. Упорядоченное в соответствии с периодическим законом множество химических элементов подразделяется на подмножества, т. е. достаточно изолированные области элементов, соответствующие металлам, ферромагнетикам, сверхпроводникам, диэлектрикам, полупроводникам и полуметаллам.

2. *Принцип химического, термодинамического и структурного подобия* хорошо известен химикам и нашел широкое применение в практике поиска новых материалов. Например, открытие суперионного проводника с уникально высокой проводимостью по ионам меди. По аналогии с известным серебро-ионным проводником Ag_4RbI_5 была предпринята попытка синтезировать соединение Cu_4RbI_5 . Когда это не удалось, заменив часть иода химически подобным хлором, получили высокопроводящий однофазный материал $Cu_4RbI_{7/4}Cl_{13/4}$. Используя принцип структурного подобия, в технологии ферритов было предложено использовать соли типа шенитов $MSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Mn$), образующие друг с другом непрерывные ряды твердых растворов, что позволило получать материалы с высокой химической однородностью и повышенной воспроизводимостью свойств. Иногда

используют и принцип антиподобия. Так, при выращивании монокристаллов ферритов из раствора в расплаве в качестве основного растворителя применяют PbO . Существенные различия в электронной структуре ионов $Pb(II)$ и $Fe(III)$ приводят к нерастворимости оксида свинца в феррошпинелях и предотвращают возможность химического загрязнения последних.

3. *Принцип непрерывности, соответствия и совместимости компонентов равновесной системы.*

Первые два принципа изначально составляют фундамент физико-химического анализа, а третий предложен относительно недавно и сводится к утверждению, что любой набор компонентов может составить физико-химическую систему. Он выражает важную, но достаточно очевидную идею об отсутствии индифферентности химически различных веществ по отношению друг к другу.

4. *Принцип ограничения числа независимых параметров состояния в равновесной системе* хорошо известен каждому химику как правило фаз Гиббса. Из множества параметров состояния, характеризующих любую равновесную систему с участием материалообразующих твердых фаз, лишь немногие независимы. Число независимых параметров, называемых степенями свободы, определяется соотношением

$$C = K - \Phi + 2,$$

где K — число компонентов, Φ — число сосуществующих фаз.

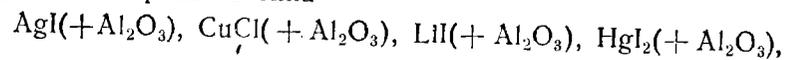
5. *Принцип структурного разупорядочения.* Если кристалл находится в равновесных условиях, то концентрации дефектов взаимосвязаны и квазихимическое приближение, основанное на применении закона действия масс, позволяет найти зависимость концентрации любого сорта дефектов от параметров состояния. В рамках подобных представлений удалось объяснить многие теплофизические, электрические, магнитные, оптические и механические свойства материалов, а также воздействовать на интенсивность процессов, протекающих с участием твердых фаз (структурные превращения, окисление металлов и сплавов, процессы спекания, гетерогенного катализа и твердофазные реакции).

6. *Принцип непостоянства состава твердофазных соединений.* Представления о переменном составе кристаллических соединений получили прочную основу после того, как в результате применения методов статистической термодинамики была установлена взаимосвязь между дефектами кристаллической решетки и нестехиометрией и была доказана неизбежность появления нестехиометрии в любых ионных кристаллах. Современные представления о когерентном срастании фаз, термодинамически и кристаллохимически мало отличающихся друг от друга, например, позволили понять особенности ряда твердофазных материалов со специальными электрическими (суперионные проводники) и магнитными свойствами (высококоэрцитивные ферриты), объяснить природу нестехиометрии твердых электролитов со структурой β -глинозема и открыть новые возможности для синтеза подобных соединений.

7. *Принцип химического усложнения* исключительно широко используется в технологии (прием легирования материалов). Однако, химически усложняя материал, далеко не всегда можно учесть многообразие последствий этого приема. Часто, растворяясь в матрице, добавки изменяют концентрацию точечных и протяженных дефектов, влияя тем самым на структурно-чувствительные свойства материала. Концентрируясь на дислокациях, понижают их подвижность и скорость процессов, имеющих дислокационный механизм, оставаясь в нерастворенном состоянии, препятствуют рекристаллизации материала. Всегда желательно изначально знать, какие микродобавки вводить, чтобы вызвать определенный эффект изменения свойств, как вводить микрокомпоненты, чтобы эффект легирования был воспроизводим, от каких примесей следует избавляться, а какие более или менее безвредны. В противном случае из-за флуктуационных явлений легирование может оказаться причиной появления невоспроизводимости свойств, особенно у материалов, применяемых в микроэлектронике.

8. *Принцип структурного усложнения*, как правило, означает потерю кристаллическим материалом некоторых элементов симметрии при его легировании. Если в результате подобного структурного усложнения в кристалле возникают полярные оси, он приобретает пьезоэлектрические свойства, а если окажется, что полярная ось единственная, то кристалл одновременно становится и пьезоэлектриком.

9. *Принцип фазового усложнения* послужил основой для создания принципиально нового класса композиционных материалов как на металлической, так и на полимерной основе. Он был успешно использован для создания так называемых дисперсионных твердых электролитов типа



которые при наличии равномерно распределенных частиц инертной фазы (оксида алюминия с размером кристаллитов ~ 1 мкм) обладают ионной проводимостью, на 2—3 порядка превышающей проводимость однофазного электролита.

10. *Принцип химической и гранулометрической однородности* должен последовательно соблюдаться при изготовлении многих твердофазных материалов. Особенно чувствительны к степени химической и гранулометрической однородности материалы со специальными функциями (полупроводниковые стекла, ферриты, сегнетоэлектрики, твердые электролиты). Для достижения химической и гранулометрической однородности предложены различные технологические решения, среди которых можно отметить и криохимическую технологию. Заметим, что попытка создать идеально однородную в химическом смысле систему наталкивается на принципиальные трудности при переходе от макро- к микроуровню. При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, химически сложная система всегда неоднородна на микроуровне незави-

симо от того, является ли она равновесной или неравновесной. Это создает естественный предел микроминиатюризации любых твердофазных систем.

11. *Принцип эквивалентности источников беспорядка в условиях минимизации свободной энергии системы* состоит в том, что для любой системы (в том числе и кристалла) совершенно безразлично, что является источником увеличения ее энтропии — точечные, протяженные дефекты или свободная поверхность. В зависимости от конкретной ситуации твердофазный материал в равновесных условиях приобретает тот вид дефектов, который при наименьших энергетических затратах обеспечивает максимальное увеличение энтропии. Эти представления позволяют, например, понять, почему спеканием чистого поликристаллического оксида иттрия нельзя получить прозрачную керамику ни при каких условиях нагрева. Поры, межкристаллитные границы и дислокации являются тем источником увеличения энтропии, который обеспечивает минимальное значение энергии Гиббса. Получить прозрачную керамику на основе Y_2O_3 удалось, легируя последний оксидом циркония (IV), тем самым создав структуру с высокой концентрацией точечных дефектов, являющихся источником беспорядка.

12. *Принцип одинакового эффекта различных физико-химических воздействий*. Согласно этому принципу необходимый эффект изменения свойств материалов может быть достигнут в результате различных физических или химических воздействий. Хорошо известно, что использование ZrO_2 в качестве высокотемпературного материала связано с его кубической модификацией, которая для чистого оксида циркония (IV) образуется из тетрагональной модификации лишь при температуре выше 2370°C . Вместе с тем кубическая модификация становится термодинамически стабильной при 1400°C , а кинетически и при более низкой температуре, если ZrO_2 легировать оксидом кальция. Переход тетрагональной модификации ZrO_2 в кубическую может быть осуществлен даже при комнатной температуре в результате нейтронного облучения.

Высокие температуры твердофазного взаимодействия с успехом компенсируют ныне механохимической обработкой смеси. В попытке достигнуть необходимого изменения свойств материала следует проанализировать возможности использования самых разнообразных воздействий, включая изменение температуры, давления, химического состава, механохимические воздействия и различные по своей природе облучения.

13. *Принцип неравноценности объемных и поверхностных свойств*. Он нашел выражение в работах академика И. В. Танаева, предложившего общепринятую формулу физико-химического анализа «состав — свойство» в применении к материалам преобразовать в формулу «состав — структура — дисперсность — свойство». На этом принципе основывается фундамент порошковой металлургии. Чтобы получить металлический материал с определенными свойствами, лучше его расплавить или раздробить, а затем воссоздать с желаемой дисперсностью или керамической

структурой. Принцип широко используют и при создании керамических материалов, так как многие их свойства определяются формой и размером кристаллитов, формой, размером и распределением пор.

14. *Принцип метастабильного многообразия.* В отличие от равновесного состояния системы, которое является единственно возможным для данного набора параметров состояния, число неравновесных состояний неопределенно велико. Более того, в твердых фазах эти состояния могут быть кинетически устойчивы. Это создает предпосылки для метастабильного многообразия материалов, формируемых из одной и той же химической композиции. Примерами могут служить разработанные в последнее время приемы быстрой и сверхбыстрой закалки, позволившие получить чрезвычайно перспективные стеклообразные металлические материалы.

Уже давно замечено, что твердая фаза, образуемая в результате топохимического процесса, испытывает влияние предшествующей фазы. Это явление, названное «памятью матери», чрезвычайно широко используется технологами при создании материалов. В настоящее время не вызывает сомнений, что различия в свойствах материалов с неодинаковой химической и термической предисторией связаны с образованием неравновесных дефектов.

Рассмотренные принципы не исчерпывают возможностей использования химических знаний в конструировании материалов. Среди них отсутствуют, в частности, закономерности, относящиеся к поведению открытых систем, обменивающихся с окружающей средой массой и энергией.

В заключение хочется отметить, что химические возможности наиболее полно могут быть реализованы для изменения свойств твердых фаз, находящихся в неравновесном состоянии, и, видимо, на пути использования таких фаз для создания материалов следует ожидать наибольшего прогресса. В этом мы убеждаемся уже сейчас, когда около половины новых конструкционных материалов создается на основе полностью или частично аморфных твердых тел.

ХИМИЯ НА СЛУЖБЕ ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЙ ПРОГРАММЫ СТРАНЫ

Вопрос обеспечения продуктами питания был всегда одним из самых существенных для человека. В течение многих тысяч лет человек, используя окружающие природные пищевые ресурсы (водно-земельные, биологические), занимаясь охотой, рыбной ловлей, сбором плодов и ягод, активно работал над тем, чтобы приспособить для собственного пользования традиционные сейчас источники пищи — крупный рогатый скот, домашнюю птицу, хлебные злаки, бобовые растения... Но пришло время, когда на повестку дня встал вопрос о несоответствии между урожаями и непрерывно возрастающим народонаселением планеты. И эта проблема требовала своего разрешения.

В конце XVIII в. английский экономист и священник Томас Роберт Мальтус (1766—1834 гг.) в своей книге «Опыт закона о населении» пессимистически писал, что только ограничение рождаемости, регламентация браков, а также «естественное» регулирование численности населения посредством войн, эпидемий, голода и пр. может восстановить соотношение между имеющимся количеством пищевых продуктов и числом людей. Такая точка зрения, основанная на глубоком презрении к человеку, противоречила научным фактам и вызвала возмущение передовой общественности многих стран. Ученые-естествоиспытатели разных стран предлагали решение столь актуальной проблемы путем повышения плодородия почв и продуктивности животноводства, получения более высоких урожаев и рационального использования природных источников пищи при сохранении их воспроизводства.

Д. И. Менделеев называл предсказания Т. Р. Мальтуса «мальтусовскими бреднями» и писал: «Не то, что 10 миллиардов, но и во много раз больше народу пропитание на земном шаре найдут, прилагая к этому делу не только труд, но и настойчивую изобретательность, руководимую знаниями...»¹.

В далекое прошлое ушел мрачный закон «убывающего плодородия», развенчано мальтузианство. С благодарностью мы вспоминаем Д. И. Менделеева, К. А. Тимирязева, Д. Н. Прянишникову, которые доказали опытами и расчетами, что народы, опираясь на науку и труд, не должны опасаться перенаселения земли и не-

¹ Менделеев Д. И. Дополнение к познанию России, 1907.— Соч., 1951, т. XXI, с. 598.

достатка питания. Быстрое развитие науки и техники открыло возможность использования альтернативных источников пищи, найти дополнительные резервы подъема урожайности... Но главным свершением явилось социальное переустройство во многих странах мира — то самое, опасаясь которого Мальтус и выдвинул свою «теорию». Стремительно идет процесс нарастания и укрепления жизненных сил мировой системы социализма, обеспечивающий быстрый подъем экономики социалистических стран. Социалистическая система сельскохозяйственного производства исключила продовольственную проблему в том виде, в каком она существует во многих капиталистических государствах, где социальные контрасты велики.

В нашей стране существует необходимость улучшить качество пищевых продуктов, увеличить производство и потребление наиболее ценных пищевых продуктов, расширить их ассортимент и совершенствовать качество хранения. Поэтому на современном этапе важнейшим документом экономической политики Коммунистической партии и Советского правительства является одобренная майским (1982 г.) Пленумом ЦК КПСС Продовольственная программа СССР на период до 1990 г.

Основная цель Продовольственной программы СССР — надежно обеспечить население нашей страны продуктами питания, добиться существенного увеличения производства высококачественных продуктов питания и доведения их до потребителя. К концу XII пятилетки потребление основных продуктов питания на душу населения будет примерно следующим: мясо и мясопродукты — 70 кг, рыбопродукты — 19 кг, молоко и молокопродукты — 330—340 кг, яйца — 260—266 штук, растительное масло — 13,2 кг, овощи и бахчевые культуры — 126—135 кг, плоды и ягоды — 66—70 кг, картофель — 110 кг, сахар — 45,5 кг, хлебопродукты — 135 кг.

Эту важную экономическую и социально-политическую задачу намечено решать комплексно, объединив и скоординировав планы развития многих отраслей народного хозяйства страны в единый комплекс, названный агропромышленным комплексом. Агропромышленный комплекс включает сельскохозяйственное производство, мелиорацию, водное хозяйство, химическую промышленность, микробиологическую промышленность, сельскохозяйственное строительство и машиностроение, транспорт, хранение и переработку сельскохозяйственной продукции, торговлю и научное обеспечение основных составляющих комплекса. Лишь посредством всесторонней интенсификации, путем решения конкретных задач, стоящих перед каждой отраслью народного хозяйства, входящей в агропромышленный комплекс, можно в современных условиях поднять урожайность сельскохозяйственных культур и продуктивность животноводства, резко увеличить промышленную переработку сельскохозяйственного сырья, эффективно бороться с потерями сырья и продукции, а также решать проблемы создания пищевых продуктов из нетрадиционных сырьевых ресурсов.

В решении задач, поставленных Коммунистической партией и Советским правительством, большая роль отведена химической науке и промышленности, главным образом в вопросах химизации сельского хозяйства.

Если раньше под химизацией земледелия, по Д. Н. Прянишникову, подразумевали внесение в почву химических удобрений, то в наше время имеется в виду целый комплекс мероприятий, связанных с использованием в сельском хозяйстве разнообразной продукции химической промышленности. Главными направлениями химизации сельского хозяйства являются следующие: 1) повышение урожайности с помощью удобрений и средств мелиорации почв; 2) защита растений от вредных насекомых и от болезней при помощи химических средств (инсектицидов, зооцидов, фунгицидов); 3) ускорение и торможение биологических процессов, протекающих в растительных и животных организмах при помощи стимуляторов и замедлителей роста (гербицидов, дефолиантов); 4) повышение продуктивности животноводства и птицеводства путем применения кормовых добавок и санитарных средств; 5) консервирование и антисептирование сельскохозяйственных продуктов, обеззараживание складов, хранилищ, элеваторов и транспортных средств; 6) химическая переработка отходов сельского и лесного хозяйств и комплексное использование растительного и животного сырья; 7) использование синтетических материалов для улучшения структурирования почв, оборудования теплиц, создания гидропонных хозяйств; 8) замена пищевых продуктов, используемых в качестве промышленного сырья, непищевым сырьем.

Безусловно, вышеперечисленным не исчерпываются пути химизации сельского хозяйства. Химическими средствами можно искусственно вызвать дождь, защитить растения от заморозков, очистить водоемы, защитить деревянные строения от гниения при помощи антисептиков и сельскохозяйственные машины от коррозии при помощи ингибиторов. Химия проникает в сельское хозяйство также путем внедрения химических методов исследования (анализ почв, удобрений, кормов, сельскохозяйственной продукции и пр.), и, как указано в Продовольственной программе СССР, ответственность агрохимической службы за эффективность использования минеральных удобрений и других средств химизации должна быть повышена.

Центральное место в этих мероприятиях занимает повышение урожайности. Минеральные удобрения и средства защиты растений совместно с мероприятиями по механизации, химической мелиорации и другими агротехническими приемами можно образно назвать рычагами подъема урожайности, повышения производительности труда и качества сельскохозяйственной продукции. В настоящее время в большинстве стран туковая промышленность является наиболее быстро развивающейся ветвью основной химической индустрии. Недалеко то время, когда сбудутся предсказания Д. И. Менделеева о том, что размеры производства

минеральных удобрений станут соизмеримыми с размерами выплавки чугуна и стали.

В 1973 г. по производству минеральных удобрений наша страна вышла на первое место в мире. В 1980 г. за один день производилось такое количество минеральных удобрений, которое в 1940 г. страна могла выпустить только за месяц, а в 1965 г. для этого необходимо было более трех суток. В настоящее время СССР производит туков больше, чем все капиталистические страны Западной Европы, вместе взятые. Мир сегодня производит более 120 млн. т туков в пересчете на 100%-ное содержание питательных веществ. Из них на долю Советского Союза приходится 20,7%.

Роль и место минеральных удобрений в решении Продовольственной программы СССР трудно переоценить. Каждая тонна удобрений обеспечивает годовую потребность в продуктах питания 5—6 человек, даже при современном уровне их использования. Если наша страна вышла на первое место в мире по производству хлопчатника, сахарной свеклы и других сельскохозяйственных продуктов, то это было достигнуто благодаря широкому применению минеральных удобрений. Применение удобрений не только повышает урожай, но и улучшает его качество: увеличивает содержание сахара в свекле и винограде, крахмала — в картофеле, белка — в зерне, повышает прочность волокна, льна, хлопка. Повышение урожайности кормовых культур (зерно, травы, корнеплоды) влечет за собой рост продуктивности животноводства.

Однако ежегодно большинство питательных элементов выносятся из почвы растениями и вывозятся с урожаями. Например, на 1 т кукурузы приходится около 14 кг азота, 2,5 кг фосфора, 3,5 кг калия, 1,5 кг серы и т. д. При интенсивном ведении сельского хозяйства их запас не успевает восстановиться естественным путем или за счет внесения только органических удобрений. Поэтому одна из главных задач химизации сельскохозяйственного производства — сохранить и преумножить плодородие почв и восстановить баланс минерального питания растений. Количественная оценка вклада химиков в Продовольственную программу страны определяется прежде всего дальнейшим наращиванием объемов производства минеральных удобрений. Признано необходимым уже в 1985 г. произвести 36—37 млн. т и «обеспечить поставку сельскому хозяйству минеральных удобрений в 1985 году в количестве 26,5 млн. тонн и в 1990 году — 30—32 млн. тонн (в пересчете на 100-процентное содержание питательных веществ)»¹.

В области производства и применения удобрений советские химики и агрохимики провели значительную исследовательскую работу по расширению видов и форм удобрений с целью определения более эффективного использования питательных элементов

удобрений применительно к требованиям различных почв, сельскохозяйственных культур, климатических, технических и экономических условий. Но работа в этом направлении должна быть продолжена. В Продовольственной программе СССР указаны пути и определены меры по повышению качества минеральных удобрений. Производство высококонцентрированных и сложных удобрений к 1990 г. составит не менее 90% от общего объема выпуска удобрений. Начиная с 1988 г. удобрения для сельского хозяйства будут выпускаться только в гранулированном и крупнокристаллическом виде (за исключением фосфоритной муки). Должно быть расширено производство жидких комплексных удобрений на основе суперфосфорной кислоты.

При огромной территории Советского Союза и отдаленности некоторых крупных заводов по производству минеральных удобрений от районов потребления большое значение имеет концентрация питательных веществ в удобрениях. Транспортировка низкопроцентных минеральных удобрений обходится дорого. Применение концентрированных удобрений дает экономию на tare, складировании, внесении в почву. В период с 1965 по 1980 г. средняя концентрация питательных веществ в удобрениях возросла с 26,7 до 38,4%, а доля концентрированных и сложных удобрений — соответственно с 58,4 до 80%. Анализ показывает, что, основываясь только на современном ассортименте традиционных минеральных удобрений, нельзя ожидать значительного повышения концентрации питательных веществ в поставляемых сельскому хозяйству туках. На смену фосфоритной муке и простому суперфосфату намечено в ближайшие годы освоить производство полимерных фосфатов и суперфоса, широко применять жидкие комплексные удобрения и безводный аммиак.

До недавнего времени трудно было себе представить, что слова «удобрение» и «полимер» составят единое понятие «полимерные удобрения». Химия полифосфатов — интереснейшая область химии неорганических полимеров. Одним из преимуществ полифосфатов является высокое содержание фосфора, однако еще более важным следует считать их специфическое поведение в системе «почва — удобрение — растение», благодаря которому открываются возможности существенного повышения коэффициента использования фосфора. Сейчас растениями усваивается только 20—30% вносимого фосфора. Полифосфаты способны образовывать с металлами, находящимися в почве, усвояемые растениями комплексы, т. е. повышают доступность для растений не только фосфат-аниона, но и катиона в качестве микроэлемента. Использование нерастворимых в воде полифосфатов (полифосфатов калия, магния, кальция и др.) представляет интерес по той причине, что они не вымываются из почвы, а медленно гидролизуются, постепенно отдавая растениям питательные элементы, обладают длительным последствием.

Существенный вклад в развитие химии и технологии комплексных концентрированных удобрений на основе полифосфатов внес-

¹ Продовольственная программа СССР на период до 1990 года и меры по ее реализации. — Правда, 1982, 27 мая, № 147 (23 308).

ли советские исследователи (академик Э. В. Брицке, академик С. И. Вольфович и др.).

Полимерные фосфаты различной степени полимеризации и различного строения (цепные, кольцевые и разветвленные) могут быть получены либо путем нейтрализации полифосфорных кислот, либо путем термической дегидратации кислых ортофосфатов. Весьма перспективно применение в технологии удобрений полифосфорной кислоты, содержащей свыше 70% P_2O_5 , так называемой суперфосфорной кислоты. Эта кислота имеет значительно более высокую концентрацию по фосфору, чем экстракционная или термическая фосфорные кислоты (содержание P_2O_5 в ней превышает содержание в 100%-ной ортофосфорной кислоте, поэтому в некоторых странах эта кислота получила название фосфоолеум по аналогии с олеумом серной кислоты). В составе суперфосфорной кислоты, кроме ортофосфат-ионов, имеются пиро- и триполифосфат-анионы, что придает ей такие свойства, как, например, слабая агрессивность к металлам, более низкая температура плавления ($16^\circ C$), чем у 100%-ной ортофосфорной кислоты. Вышеперечисленные свойства, а также некоторые показатели по плотности, вязкости, склонности к комплексообразованию делают суперфосфорную кислоту удобной при транспортировке в цистернах, по трубопроводам, при длительном хранении и при непосредственном использовании в качестве концентрированной фосфорсодержащей основы для получения удобрений, особенно жидких комплексных. Существенное развитие в последующие годы получают жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) марки $N : P_2O_5 : K_2O = 10 : 34 : 0$. Выпуск части азотных и комплексных удобрений в жидком виде может на 25—30% снизить стоимость их производства по сравнению с производством твердых удобрений, поскольку отпадает необходимость в дорогостоящих операциях выпаривания растворов, сушки, гранулирования, упаковки.

Чтобы избежать вымывания питательных веществ дождями и оросительными водами в глубинные слои почвы, необходимы удобрения медленнодействующие, пролонгированного действия. Близки к реализации в промышленных масштабах способы получения медленнодействующего фосфатного удобрения — суперфоса, медленнодействующего азотного удобрения — уреаформа или мочевиноформальдегидного удобрения (МФУ), а также сложного полимерного удобрения на основе мочевиноформальдегидных соединений и аммофоса. Перспективны процессы получения полифосфата аммония — $(NH_4)_n H_2 P_n O_{3n+1}$, полифосфатов карбамида — $[CO(NH_2)_2 \cdot HPO_3]_n$, полифосфатов калия — $(KPO_3)_n$, полифосфатов кальция и др.

На новом этапе развития науки и техники должна быть решена проблема использования безграничных ресурсов азота воздуха. На большинстве типов почв СССР, кроме черноземов, растениям в первую очередь не хватает азота. А в атмосфере нашей Земли находится $4 \cdot 10^{15}$ т N, т. е. над каждым гектаром Земли в воздухе содержится 80 тыс. т азота. Это в миллион раз больше, чем

вносится растениями с 1 га посевов. Свободноживущие азотобактерии, имеющиеся в растениях семейства бобовых, непосредственно связывают азот воздуха: $2N_2 + 6H_2O + 3C + 356 \text{ кДж} = 4NH_3 + 3CO_2$. На 1 га пашни таким образом может поступать в год до 50 кг связанного азота (рис. 18). Пополнение азота в почве может происходить и в результате атмосферных разрядов — до 15 кг азота на 1 га в год. Этого явно недостаточно, чтобы восполнить выносимый с урожаями азот и восстановить необходимый баланс азотсодержащих соединений на полях.

Как бы предугадывая создание бактериальных удобрений и задачи прикладной химии сегодняшнего времени, Д. И. Менделеев еще в 1867 г. писал о необходимости отыскания технически выгодного способа получения из азота воздуха соединений азота. «Может быть, недалеко то время, когда найдется прием, позволяющий вводить в землю те условия или те вещества, которые заставят недействительный азот воздуха превратиться в ассимилируемый аммиак и азотную кислоту»¹. Производство азотных удобрений во всех странах базируется в основном на синтезе аммиака. Ни чилийская селитра, ни дуговой способ связывания атмосферного азота, ни производство цианмида кальция не идут в сравнение по экономическому эффекту с синтезом аммиака. Современные промышленные методы связывания азота сложны технически, требуют высоких температур и давлений, осуществляются с большими затратами энергии. Советские ученые вплотную приблизились к решению важнейшей проблемы — фиксации азота способами, подобными способам фиксации азота в природе. В лабораториях Института элементарной физики АН СССР синтезированы металлокомплексные катализаторы — комплексы переходных металлов хрома, молибдена, железа, никеля и др. с графитом, способные функционировать по принципу клубеньковых бактерий (работы чл.-корр. АН СССР М. Е. Вольпина и проф. А. Е. Шилова с сотрудниками). Эти соединения образуют с азотом комплекс, в котором связь с азотом настолько слабая, что появляется возможность присоединения еще водорода. Когда комплекс разлагается, выделяется аммиак. К со-

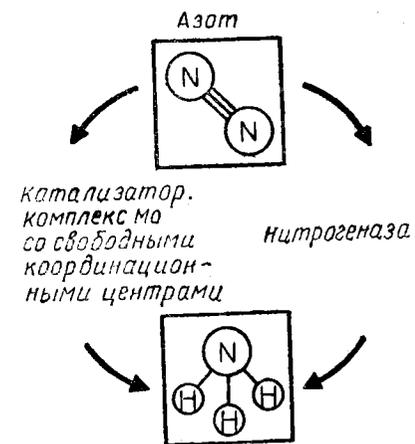


Рис. 18.

Схема связывания азота по принципу действия клубеньковых бактерий.

¹ Менделеев Д. И. Соч., 1954, т. XVIII, с. 138.

жалению, выход аммиака при таком способе получения пока еще мал, поэтому совершенствование этого способа и поиск новых путей продолжают.

Научные и производственные коллективы непрерывно работают над улучшением физико-химических показателей качества минеральных удобрений: совершенствуются способы гранулирования туков, получения гранул повышенной прочности, устранения слеживаемости удобрений при транспортировке и хранении. Одновременно улучшаются и другие показатели качества удобрений: соотношение питательных элементов, растет концентрация питательных веществ в готовой продукции, расширяется ассортимент.

Ниже приведен перечень основных производимых в СССР минеральных удобрений, а также некоторых новых видов удобрений, намеченных к производству в ближайшие годы:

1. Азотные удобрения		Содержание N, % по массе
Аммиак жидкий		82
Аммиачная вода		20—21
Нитрат аммония или аммиачная селитра		35
Мочевина (карбамид)		46
Известково-аммиачная селитра		26
Сульфат аммония		21
Кальциевая селитра		15—17
Натриевая селитра		15—16
Уреаформ (мочевиноформальдегидные удобрения)		40—42
2. Фосфорные удобрения		Содержание P ₂ O ₅ , % по массе
Фосфоритная мука		18—20
Суперфосфат порошковый		14—19,5
Суперфосфат гранулированный		19,5—21
Двойной суперфосфат		44—52
Преципитат		32—40
Фосфаты плавленные и обесфторенные		18—34
3. Калийные удобрения		Содержание K ₂ O, % по массе
Хлорид калия		60—62
Сульфат калия		48—52
Смешанные соли		30—40
Калимагнезия		28—30
Каинит		10—16

4. Комплексные удобрения

Содержание,
% по массе

	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Аммофос	10—11	43—50	—
Нитроаммофоска	16	16	16
Нитроаммофос	16	16	—
Нитрофоска	24	14	12
ЖКУ	10	34	—
Полифосфат аммония	16	62	—

Намечено дальнейшее увеличение поставок сельскому хозяйству жидких азотных удобрений в основном в виде жидкого аммиака. Удельный вес жидкого аммиака в 1985 г. в ассортименте азотных удобрений достигнет 6,5%, что соответствует увеличению его потребления в 3 раза по сравнению с 1980 г. Этому же будет способствовать недавно построенный магистральный аммиакопровод Тольятти — Горловка — Одесса (Григорьевский лиман) общей протяженностью 2,4 тыс. км. Пропускная способность аммиакопровода составляет 2,5 млн. т/год жидкого аммиака. По трассе аммиакопровода сооружено 30 раздаточных станций для снабжения аммиаком прилегающие сельскохозяйственные районы. Поэтому в разделе «Развитие материально-технической базы агропромышленного комплекса» Продовольственной программы СССР отмечена необходимость ускоренно развивать производственные мощности и организовать выпуск в необходимом количестве для сельского хозяйства высокопроизводительных машин и оборудования для транспортировки и внесения в почву жидких комплексных удобрений, а также жидкого аммиака.

Наряду с минеральными удобрениями туковая промышленность выпускает сегодня значительные объемы минеральных кормовых добавок для животноводства и химические средства защиты растений (ХСЗР). Развитие этих производств в последние 15 лет происходило ускоренными темпами. Сегодня промышленность выпускает ассортимент химических средств защиты растений, включающий 53 наименования. В 1983 г. было произведено в нашей стране 557 тыс. т ХСЗР. Несмотря на то что масштабы производства химических средств защиты растений значительно меньше производства удобрений, экономическое значение их весьма велико. Согласно данным мировой статистики применение химических средств защиты растений сохраняет 30—40% урожая, а иногда и больше.

Было время, когда от нашествия саранчи, грызунов и других вредителей погибал практически весь урожай на огромных площадях. Ныне подобные стихийные бедствия в нашей стране ушли в прошлое — и это главным образом благодаря успехам химии и биологии. Однако сорняки, вредные насекомые и болезни растений еще остались, и с ними надо вести борьбу. В настоящее время

наиболее эффективным и экономически целесообразным считается химический метод защиты растений. Химические средства борьбы с сельскохозяйственными вредителями имеют преимущества перед механическими (создание преград в виде канав, сбор гусениц, жуков и пр.) и биологическими методами (использование бактерий, хищных птиц, насекомых, поедающих или убивающих вредителей). Применение химических средств (ядохимикатов) дает возможность быстро обрабатывать большие площади, предупредить и уничтожить вредителей, не давая им распространяться. Ведь число основных видов насекомых-вредителей превышает 1200, наиболее важных возбудителей болезней растений — несколько тысяч, а скорость их распространения и массовость размножения весьма велика. Так, тли, встречающиеся на многих растениях, за лето могут дать до 18 поколений. Вредитель картофеля — колорадский жук за лето может дать сотни тысяч жуков и т. д. Вот почему такое большое значение придается химическим средствам защиты растений в общем комплексе химизации сельского хозяйства.

Дополнительный экономический эффект дают химические средства, применяемые для прополки, а также дефолианты — для предуборочного обезлиствения хлопчатника и других культур. В целом каждый рубль, вложенный в производство химических средств защиты растений, дает выигрыш за счет увеличения объема сельскохозяйственной продукции на сумму от 10 до 100 руб. в зависимости от вида сельскохозяйственной культуры.

Вещества, применяемые для уничтожения вредителей и болезней растений, носят общее название *пестициды* (убивающий сразу); препараты, уничтожающие вредных насекомых, называются *инсектицидами*; вещества, которые применяются для борьбы с грибковыми заболеваниями растений, называются *фунгицидами*, а для уничтожения вредных теплокровных животных (грызунов и пр.) — *зооцидами*.

Наиболее известны из средств химической защиты — *гербициды*, уничтожающие или подавляющие развитие сорной растительности.

Новая эра в химической борьбе с вредителями сельского хозяйства началась в 1940 г. Швейцарский химик, лауреат Нобелевской премии 1948 г. Пауль Мюллер изобрел ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтан). Применение этого препарата достигло 400 тыс. т в год, включая его использование и при антималярийных кампаниях. Однако с начала 60-х гг. его производство стало сокращаться. И причиной тому не только высказывания о возможных последствиях от применения этого препарата у теплокровных, в том числе и у человека. Выпускать этот препарат стали меньше главным образом из-за того, что у многих насекомых-вредителей выработалась сопротивляемость к нему. Вскоре был открыт новый препарат — гексахлоран (гексахлорциклогексан), но он оказался препаратом не столь продолжительного действия, как ДДТ. Поиск продолжался.

С начала 1950-х гг. во всех странах начался фосфорно-инсектицидный «бум», который продолжался приблизительно десятилетие до того момента, когда в мире установился приблизительно постоянный ассортимент фосфорорганических пестицидов.

Для борьбы с болезнями плодовых и технических культур успешно применяются и неорганические инсектофунгициды (мышьяковые, серные, бариевые, фтористые и др.), но рост их производства по сравнению с органическими препаратами незначителен. Химики с каждым годом добиваются новых успехов в изыскании, с одной стороны, средств, действующих на определенные виды насекомых и болезней, а с другой стороны — универсальных, или многосторонних, средств, воздействующих одновременно на многочисленные и разнообразные виды вредителей и болезней растений.

По характеру проникновения яда в организм насекомого инсектициды разделяют на следующие группы: *кишечные*, к которым относятся парижская зелень, арсенаты кальция, магния, фториды металлов, тиофениламин и др.; *контактные* — это такие инсектициды, которые попадают в организм насекомого в результате соприкосновения с какой-либо частью тела насекомого. Примерами могут служить ДДТ, гексахлоран, паратион (0,0-диэтил-0,4-нитрофенилтиофосфат), метафос (0,0-диметил-0,4-нитрофенилтиофосфат) и др. К *фумигационным* инсектицидам относятся главным образом летучие соединения, например дихлорэтан, окись этилена, сероуглерод и др. К *системным* инсектицидам, большинство из которых является фосфорорганическими соединениями, относится метилмеркаптофос (0,0-диметил-2-этилмеркаптоэтилтиофосфат), меркаптофос (0,0-диэтил-2-этилмеркаптоэтилтиофосфат) и др. Такие ядохимикаты через листья (опрыскивание) или корни (полив) проникают в сосудистую систему растения, благодаря чему само растение убивает или отпугивает вредных насекомых. В ряде случаев применение фунгицидов способствует приобретению растением устойчивости к заболеваниям. Яды, называемые системными, имеют еще и то преимущество, что большинство из них не отравляет пчел, опыляющих растения.

В последние годы находят широкое применение *аттрактанты* (вещества, привлекающие насекомых запахом) и *репеленты* (вещества, отпугивающие насекомых). Репеленты особенно эффективны для защиты многолетних деревьев и кустарников от грызунов. Они также эффективны в защите человека и животных от комаров, мошек и клещей. Это препараты на основе диметил- и дибутилфталата (например, крем «Тайга»).

Из новых методов борьбы с вредителями интересно применение *хемостерилиантов* — веществ, которые вызывают стерильность насекомых. В результате самка откладывает нежизнеспособные яйца, и резко сокращается численность последующих поколений насекомых. Так, например, на маленьком острове Кейс в штате Флорида под действием 1-ацидинфосфорнитрила (гексакиса) в течение пяти недель были выведены все комнатные мухи.

Но дело обстоит не так просто. С проблемой хемотрестерилизации сопряжена задача «заманивания» насекомых в определенный район, и это ставит перед химиками более конкретные и повышенные требования. Химики предложили в качестве приманки использовать незначительные количества выделяемых самками насекомых веществ, по которым самцы их находят на весьма значительных расстояниях. Эти вещества — *феромоны*. Функционально феромоны очень разнообразны, но в защите растений используются главным образом феромоны половые и феромоны агрегации. Главная цель применения синтетических феромонов — управление численностью вредных насекомых путем предотвращения массового размножения вредителей на основе точных сведений о популяции насекомых. Феромоны не ядовиты, расход их на гектар за сезон составляет всего лишь десятки граммов. Более 20 лет прошло с тех пор, как из экстракта самки тутового шелкопряда было выделено вещество E-10, Z-12-гектадекадиенол (E10Z12HDDOL), названное «бомбиколом», сегодня имеются сведения о строении половых феромонов более 200 видов насекомых, и некоторые из них уже «работают», защищая растения в разных странах.

Химизация сельского хозяйства в СССР предусматривает создание комплексной научной программы «Пестициды», направленной на решение задачи синтеза, проверки и изучения их свойств, контроль за их применением. Это особенно важно, так как действие пестицида должно быть избирательным. Пестицид, вносимый в малых количествах, не должен действовать на полезных насекомых, а после использования должен превращаться в безвредные или даже полезные вещества. Характеризуя пестициды, нельзя не сказать о путях охраны людей и окружающей среды от возможного вредного их химического воздействия. Наряду с изысканием новых препаратов проводятся длительные химические, биологические, агрохимические и медицинские испытания синтезированных препаратов. В результате таких проверок и отбора из многих тысяч соединений остаются единичные, но и они длительно проверяются.

Для сохранения уже собранного урожая химики разрабатывают многочисленные препараты против грызунов. Широкое применение нашли не опасные для людей и домашних животных кумариновые соединения, вызывающие у грызунов внутренние кровотечения.

Длительное время борьба с сорняками велась преимущественно механическими и агротехническими приемами и в незначительной мере при помощи неорганических гербицидов (медный и железный купорос, соединения мышьяка и др.). За последние 30 лет открыты мощные органические гербициды, получившие в сельском хозяйстве широкое признание. Для практических целей важно, что при использовании этих соединений погибает широколиственные растения, а злаковые остаются, что позволяет проводить эффективно избирательную «химическую» прополку зерновых культур. К наиболее важным гербицидам относится 2,4-дихлорфено-

ксиуксусная кислота, называемая часто просто 2,4-D. Из других системно действующих гербицидов большое практическое значение имеют карбаматы. Всего известно свыше 100 веществ, обладающих гербицидными свойствами с широкодифференцированным спектром действия.

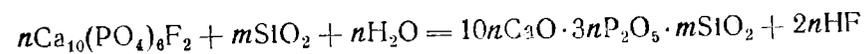
Химия помогает растениеводству и другими ценными химическими веществами, которые могут замедлять, ускорять рост, цветение растений и созревание плодов, повышать морозостойкость растений.

В Продовольственной программе СССР намечено увеличить поставку сельскому хозяйству химических средств защиты растений — в 1985 г. до 680 тыс. т и в 1990 г. до 750—790 тыс. т, при этом должно быть расширено производство высокоэффективных средств защиты растений. Удовлетворяются потребности сельского хозяйства в гербицидах, необходимых для внедрения индустриальных технологий возделывания сельскохозяйственных культур.

Химия призвана сыграть значительную роль в подъеме животноводства. С помощью химических средств можно повысить не только количество, но и качество продукции, некоторые из них увеличивают плодовитость и скороспелость животных, повышают лактацию, делают животных более устойчивыми к неблагоприятным условиям и к различным заболеваниям. Количество витаминов, антибиотиков, санитарных и лекарственных средств, необходимых для животноводства и ветеринарии, непрерывно увеличивается.

В повышении продуктивности животноводства важная роль принадлежит минеральным подкормкам животных (фосфатам кальция, натрия, аммония, мочевины, а также солей микроэлементов), благодаря которым удовлетворяется потребность в протеине, минеральных веществах и витаминах. Как известно, в минеральных составляющих организмов животных содержится до 70% фосфора и кальция. Потребляемые животными силос, корнеплоды, солома и концентрированные корма, как правило, содержат недостаточное количество фосфора, что резко снижает усвояемость растительных питательных веществ и повышает расход кормов. Применение минеральных подкормок в животноводстве экономически выгодно, так как 1 руб., затраченный на кормовой фосфат, дает прибыль не менее 10 руб.

В Советском Союзе в широком ассортименте производятся кормовые фосфаты для животноводства: обесфторенные фосфаты, монокальцийфосфат, преципитат, диаммонийфосфат, динатрийфосфат, аммофос. За последние годы сильно возросло производство обесфторенных фосфатов. Разработанный и осуществленный в СССР гидротермический способ производства обесфторенных фосфатов позволил перевести природные фосфаты в усвояемую растениями и животными форму:



Апатитовый концентрат или фосфорит обрабатываются в присутствии небольших количеств песка или фосфорной кислоты водяным паром при температуре 1450—1550 °С. В результате из кристаллической решетки апатита удаляется фтор. Фосфат претерпевает внутримолекулярные изменения и переходит в форму оксофосфата, которая является эффективной кормовой добавкой для животноводства, а также эффективным удобрением для основного внесения почти во все почвы (наравне с суперфосфатом). Этот процесс реализован на химическом комбинате г. Сумы (УССР).

Наряду с кормовыми фосфатами химики предлагают азотсодержащие пищевые добавки небелкового характера, а также азотно-фосфорные добавки (например, мочевины и фосфаты мочевины). Существует мнение, что применять синтетическую мочевины в качестве подкормки для жвачных животных равносильно «производству мяса из воздуха», поскольку мочевины получают из аммиака и углекислоты, а в производстве аммиака используется азот воздуха.

Большой ущерб наносят животноводству потери питательных веществ при неправильном хранении и заготовках растительных кормов. В некоторых случаях подобные потери достигают 25—50%. Например, сушка сена снижает питательность трав на 25—30%. Химическое консервирование практически полностью устраняет потери питательных элементов и помогает иногда на 50% снизить потери сочных и влажных кормов при хранении. В качестве консервантов можно использовать отходы некоторых химических производств: бисульфит натрия, соли фосфорной кислоты, карбоновые кислоты. Применение для этой цели, например, муравьиной кислоты повышает надой молока на 12%. Еще более полезными могут оказаться синтетические антиоксиданты. Это связано с тем, что такие вещества, как *трет*-бутилгидрохинон, *ионол*, *трет*-бутиланизол и др., предотвращают быструю окисляемость низкосортных кормов, содержащихся в кормах для домашней птицы. Аналогично можно стабилизировать растительные корма — травяную муку, сенаж и пр.

Продовольственная программа СССР подчеркивает необходимость наращивания производства консервантов кормов. В 1985 г. их должно быть поставлено колхозам и совхозам не менее 110 тыс. т и в 1990 г. 380—400 тыс. т.

Наряду с обеспечением высококачественного и разнообразного питания животных перед химией стоят актуальные задачи по защите животных от болезней, вредных насекомых и паразитов. За последние годы для истребления вредных насекомых, грызунов и некоторых паразитов животных все шире применяются химические вещества в виде дымов и туманов, аэрозолей, позволяющих быстро и эффективно обработать не только животных, но и помещения, в которых они находятся.

Производство средств химизации сельского хозяйства в нашей стране будет осуществляться в единой системе народнохозяйственного агропромышленного комплекса. В связи с этим возрас-

тает не только роль, но и ответственность химической промышленности за реализацию Продовольственной программы. Вместе с тем очень важно, чтобы химическая продукция в сельском хозяйстве использовалась на уровне современных требований агрохимии и биохимии.

Перспективы использования химии в сельском хозяйстве неограниченны. Большие успехи химии высокомолекулярных соединений позволяют развивать внедрение полимерных материалов в сельское хозяйство. Перспективно применение полимеров в качестве препаратов, улучшающих структуру почв (гидролизированный полиакрилонитрил, полиакриламид и др.). Введение в эродированные и бесструктурные почвы полимерных кондиционирующих веществ способствует повышению влагоемкости, невымываемости дождями и оросительными водами из почвы минеральных удобрений, т. е. способствует восстановлению структуры почвы. Интересные научные исследования проводятся в настоящее время на кафедре высокомолекулярных соединений Московского государственного университета под руководством чл.-корр. АН СССР профессора В. А. Кабанова по использованию в качестве мелиорантов поликомплексов, включающих как органические, так и неорганические полимеры.

Не меньшее значение приобрели прозрачные пленки из полимерных материалов в теплично-парниковом овощеводстве, для упаковки удобрений, посадочного материала, сельскохозяйственных продуктов, для укрытия растительных кормов и многих других целей.

Важная проблема, решению которой способствуют химики, — это создание условий длительной сохранности пищевых и сельскохозяйственных продуктов. Так, среди «хлебных» проблем есть одна, с которой каждый из нас сталкивается почти ежедневно. Это — черствение хлеба. Свежеиспеченный хлеб «живет» 3—6 ч. После этого начинается «увядание»: исчезает аромат, вкус, теряется мягкость хлеба. Уже сейчас разрабатываются способы, замедляющие или вообще приостанавливающие биохимические процессы в испеченном хлебе, а также изготавливается термоусадочная пленка для упаковки хлеба.

Успешно применяются криохимические способы обработки пищевых и сельскохозяйственных продуктов.

Сельское хозяйство — основной источник пищевых продуктов, но и оно со временем может оказаться неэффективным. Современный человек должен уже сейчас думать о наиболее эффективных путях получения альтернативных источников пищи. И химики совместно с биохимиками начинают решать эту проблему. Успехи химической и микробиологической науки — это только начало большого творческого пути, который ей предстоит пройти в ближайшем будущем для успешного выполнения Продовольственной программы, намеченной Коммунистической партией и Советским правительством и одобренной всем советским народом.

Здоровье, жизнь человека и его работоспособность в значительной мере зависят от состояния окружающей среды. На протяжении многих веков неблагоприятные факторы влияния окружающей среды на человека связывались с природными катастрофами (землетрясения, лесные пожары, наводнения) или с эпидемиями.

Со многими из этих факторов человечество научилось успешно бороться, например с инфекционными заболеваниями (оспа, холера и др.). В связи с приростом населения и модернизацией хозяйства все большее значение для человека приобретали так называемые антропогенные факторы, связанные с его деятельностью.

Научно-техническая революция и связанный с нею интенсивный рост химического производства вызывали существенные негативные изменения в окружающей среде, в том числе: отравление и загрязнение пресных вод; загрязнение Мирового океана; загрязнение земной атмосферы; нарушение зеленого покрова земли; опустошение недр; уничтожение плодородного слоя земли, называемого почвой; истребление животных и птиц вплоть до полного исчезновения многих биологических видов.

В результате мир оказался в тисках так называемого экологического кризиса, сравнимого по своим последствиям с энергетическим или социальным кризисом.

Впервые массовые заболевания в результате загрязнения воздуха были зарегистрированы в 1930 г. в Бельгии, а в 1952 г. в Лондоне они унесли свыше 4000 жизней. Загрязнение атмосферного воздуха туманами, содержащими продукты фотохимических реакций углеводородов, оксидов азота и озона, вызывают заболевания дыхательной системы. Достаточно сказать, что в большинстве европейских стран и США смертность от хронического бронхита удваивается каждые десять лет. По данным Всемирной организации здравоохранения в трех случаях из четырех раковые заболевания связывают с усиливающимся загрязнением окружающей среды.

Природные возможности к самоочищению пока еще в целом превосходят антропогенные загрязнения окружающей среды. Однако эти резервы небезграничны, и наглядным примером может служить история с некогда популярным пестицидом ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-бис(пара-хлорфенил)этан). Применение ДДТ, бес-

спорно, принесло пользу, например, в борьбе с малярией. Однако наряду с вредителями уничтожались и полезные насекомые и животные, а также появились устойчивые к действию препарата популяции вредителей. Кроме того, ввиду химической стойкости пестициды типа ДДТ способны накапливаться в угрожающих количествах в организмах по цепочке: планктон водоемов — рыба — птица. Тела птиц, погибших в результате отравления инсектицидами, содержали их в концентрации, которая на пять порядков выше концентрации инсектицидов в водоемах.

Загрязнения окружающей среды влияют на все стороны нашей жизни: уменьшается число солнечных дней в городах и гибнет растительность, разрушаются строительные материалы и памятники архитектуры. Достаточно сказать, что многие бесценные произведения искусства, выполненные в мраморе и столетиями украшавшие Рим и Венецию, обречены на гибель из-за губительного действия оксидов азота и серы. Но самыми опасными последствиями загрязнений является возможность неблагоприятных мутаций в организме человека в результате увеличения химических мутагенов в окружающей среде. Как следствие увеличивается частота врожденных дефектов умственного и физического развития, бесплодных браков и генетическая предрасположенность к некоторым тяжелым болезням. Уже сейчас смертность от врожденных болезней во многих странах превышает смертность от детских инфекций. Но и это далеко не все. Наличие загрязнений в атмосфере привело к снижению урожайности сельскохозяйственных культур, уменьшению прироста и качества древесины, уменьшению удоев молока и привеса сельскохозяйственных животных.

Большую тревогу вызывает неуклонное накопление углекислого газа как следствие газовыбросов двигателями внутреннего сгорания. Предполагается, что повышение содержания углекислого газа в атмосфере может привести к так называемому парниковому эффекту в результате преобразования световой энергии в теплоту. По прогнозам Всемирной конференции по климату удвоение концентрации углекислого газа может привести к повышению на поверхности земного шара средней температуры на 1,5—3°C. Такой перегрев земной поверхности будет сопровождаться интенсивным таянием полярных льдов и вызовет подъем уровня Мирового океана на 4—8 м. Это, в свою очередь, может привести к затоплению суши.

Еще одна глобальная проблема связана с разрушением озонового защитного слоя в стратосфере, расходующегося на окисление оксидов азота, выделяющихся из удобрений. Согласно оценкам специалистов разрушение озонового слоя, защищающего землю от солнечной радиации на 15% его высоты, может привести к радиационной смерти всего живого.

Не меньшую опасность таит в себе загрязнение рек, озер и Мирового океана. Последствия неконтрольного сброса отходов в водоемы порой оказываются трагическими. Так, река Рейн (что в

перевод на русский язык означает «чистая») превратилась в сточную канаву, воды которой ежегодно несут в море около 24 млн. т вредных отходов.

Как тут не согласиться с В. А. Солоухиным, который писал: «Если бы какие-нибудь вселенские диверсанты были посланы уничтожить все живое на Земле и превратить ее в мировой камень, если бы они тщательно разработали свою операцию, они не могли действовать более разумно и коварно, чем действуем мы, живущие на Земле люди, не только не считающие себя диверсантами, но мнящие себя друзьями природы»¹.

Возникает вопрос: чем объяснить столь быстро прогрессирующий процесс загрязнения? Об этом сейчас много говорят и спорят. Одни полагают, что на земле живет слишком много людей. Другие связывают проблему охраны окружающей среды с ростом производства. Но в действительности проблема охраны окружающей среды возникла не в результате роста населения или роста производства, а как следствие изменений, происшедших в характере сельскохозяйственного и промышленного производства. Эти изменения теснейшим образом связаны с заменой одних способов производства другими. Натуральные ткани (хлопок и шерсть) заменяются синтетическими, дерево и сталь вытесняются пластмассами, мыло — детергентами. Даже в сельскохозяйственном производстве ограниченные возможности почвы компенсируют удобрениями.

В каждом из этих случаев новая технология требует меньше затрат труда, она экономически выгодна, но наносит урон окружающей среде и иногда здоровью работающих.

Сложившееся мнение, что основной вред окружающей среде наносят химические производства, статистика отвергает. Например, ежегодно в атмосферу выбрасывается 100 млн. т оксида серы (IV). Более половины этого количества приходится на долю теплостанций, четвертая часть — на долю цветной металлургии и лишь несколько процентов — на долю черной металлургии и основной химической промышленности. То же самое можно сказать о выбросах оксидов азота и оксида углерода (II), твердых пылеобразных выбросах и канцерогенных твердых микроэлементах. Химическая промышленность наряду с нефтехимической в действительности ответственна за появление в атмосфере аммиака, сероводорода, хлористых и фтористых соединений, формальдегида, нафталина, стирола, толуола, метанола, азотной, фосфорной, уксусной и синильной кислот.

Разумеется, что, говоря о вреде химической промышленности для окружающей среды, следует иметь в виду не только функционирующее химическое производство, но и целевые химические продукты. Например, синтетические полимеры в отличие от природных не имеют разлагающих их ферментов, и в этом смысле

¹ Солоухин В. А. Созерцание чуда. М., 1984, с. 193.

синтетические полимеры биологически не уничтожаемы. То же самое можно сказать о любых синтетических материалах, которые после употребления сжигают, тем самым увеличивается загрязнение воздуха. Учитывая, что доля полимеров быстро растет в ассортименте химической промышленности, проблема их утилизации после использования в виде конкретных изделий становится все более актуальной. Не удивительно, что перед химиками поставлена задача создания биологически разрушаемых пластмасс и синтетических волокон.

Как же используются отходы химической промышленности? В настоящее время из 780 видов отходов, получаемых в химической промышленности, полностью или частично используются только 250, а стоимость сырья, теряемого в виде неиспользуемых отходов, оценивается астрономической цифрой — 100 млрд. руб. в год.

Действительный и потенциальный вред, наносимый окружающей среде и человеку быстро развивающимися производствами, использующими химический передел, вызвал серьезные опасения общественности и ученых во многих странах. Под давлением общественного мнения было принято законодательство в США и в некоторых европейских странах, предусматривавшее огромные штрафы за превышение нормы концентрации вредных веществ в выбросах химических предприятий. Поразительным результатом этой меры явилась разработка в очень короткий срок, но с большими капитальными затратами принципиально новых технологий, которые можно отнести к числу малоотходных или безотходных. В ноябре 1979 г. по инициативе Советского правительства в рамках ООН была принята «Декларация о малоотходной и безотходной технологии и использовании отходов». Еще раньше ЦК КПСС и Совет Министров СССР приняли ряд постановлений об охране природных богатств. К ним относятся постановления «О дополнительных мерах по обеспечению рационального использования и сохранению природных богатств бассейна озера Байкал» (сентябрь, 1971 г.), «О мерах по предотвращению загрязнения бассейнов рек Волги и Урала неочищенными сточными водами» (март 1972 г.) и «О дополнительных мерах по усилению охраны природы и улучшению использования природных ресурсов» (декабрь 1978 г.).

В Конституции СССР записано: «В интересах настоящего и будущего поколений в СССР принимаются необходимые меры для охраны и научно обоснованного рационального использования земли и ее недр, растительного и животного мира, сохранения в чистоте воздуха и воды, обеспечения воспроизводства природных богатств и улучшения окружающей среды человека»¹.

В результате осуществления таких мер в развитии промышленного производства сложилось новое направление, суть которого сводится к комплексному использованию сырья, утилизации

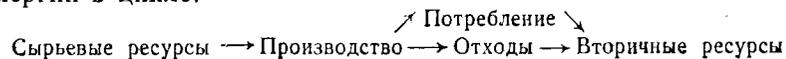
¹ Конституция общенародного государства. М., Политиздат, 1978, с. 116.

промышленных и бытовых отходов и вредных выбросов, очистки сточных вод с последующим их использованием, регенерации всех или почти всех полезных ископаемых, которые могут быть повторно использованы в производстве.

Комплексная переработка сырья приводит к выпуску разнообразной продукции, часть которой не является прямой задачей отрасли, и поэтому многие отходы не используются, потому что это экономически невыгодно. Очевидно, что проблема комплексного и всестороннего использования сырья может быть кардинально решена, если будет реорганизована межотраслевая производственная структура. Именно эта структура реализуется в настоящее время в народном хозяйстве страны.

Проведение охранных мероприятий требует колоссальных капиталовложений. В XII пятилетке на охрану природы планируется израсходовать в нашей стране 10,3 млрд. руб. По оценкам экспертов для полного восстановления окружающей среды от нанесенного ущерба необходимо расходовать до 5% валового национального продукта, т. е. не меньше 30—35% от общих капиталовложений. Ни одна из стран мира пока не готова к таким расходам, хотя под давлением общественного мнения изменяется хозяйственная политика.

Но вернемся к безотходной и малоотходной технологии. Под безотходной технологией понимается такой способ производства, при котором рационально используются все компоненты сырья и энергии в цикле:



Малоотходная технология является промежуточной при организации безотходного производства. Под малоотходным производством понимают такое производство (или совокупность производств), в результате функционирования которого вредное воздействие на окружающую среду не превышает уровня, допустимого санитарными нормами. Однако по техническим, экономическим, организационным или другим причинам часть сырья и материалов переходит в отходы и направляется на захоронение (длительное хранение).

Рассмотрим направления создания малоотходных и безотходных производств на примере важнейших неорганических и органических веществ.

Одним из таких продуктов является аммиак, в производстве которого сейчас внедрены агрегаты мощностью 400—450 тыс. т в год.

Крупнотоннажное производство аммиака сопровождается следующими выбросами (рис. 19) в окружающую среду:

1. Жидкие стоки, состоящие из конденсата, продуктов продувки системы охлаждения и промывки растворов.
2. Газовые выбросы, содержащие аммиак, углекислый газ и другие газы.

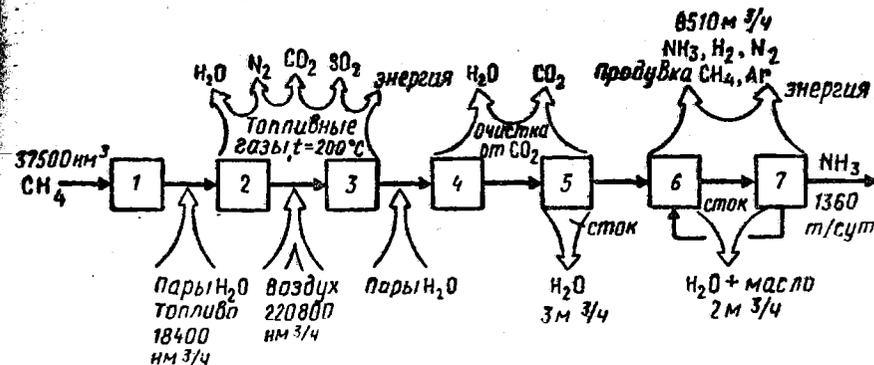


Рис. 19.

Схема выбросов в окружающую среду для крупнотоннажного агрегата производства аммиака (1360 т/сут): 1 — компрессия и сероочистка природного газа; 2, 3 — конверсия метана; 4 — конверсия оксида углерода (II); 5 — очистка от оксида углерода (IV); 6, 7 — узел синтеза и конденсации аммиака.

3. Невосполнимые потери энергии в системах воздушного и водного охлаждения, которые сами по себе не оказывают заметного влияния на окружающую среду, но увеличивают тепловые потери.

В замкнутых системах производства аммиака промышленные выбросы уменьшаются. Так, на стадии синтеза для предотвращения накопления инертных газов прибегают к продувке циркуляционного газа. После выделения аммиака этот газ можно использовать как сырье или топливо на стадиях производства водородсодержащего газа. Используя природный газ для нагрева трубчатой печи, можно одновременно получать энергетический пар.

Переход к крупнотоннажным агрегатам позволил сократить вредные выбросы в атмосферу.

Для устранения даже незначительных выбросов разрабатываются специальные мероприятия, включающие оптимизацию температурного режима и дополнительную очистку дымовых газов.

Один из наиболее широко используемых продуктов химической промышленности — серная кислота получается контактным способом. При использовании в качестве сырья серы наибольшую опасность представляют газовые выбросы, содержащие оксид серы (IV), и туман серной кислоты. Классические контактные сернокислотные производства, имеющие степень превращения SO_2 в SO_3 97,5—98%, ежедневно выбрасывают в атмосферу 13—15 т оксида серы или в пересчете на серную кислоту 20—25 т в сутки. Чтобы снизить содержание вредных веществ в атмосферном воздухе населенных мест, сооружают трубы высотой 180—250 м. Однако эта мера не сокращает количества выбросов, а лишь увеличивает размеры площадей, подвергающихся вредному воздействию. Например, высокие трубы (до 415 м) в промышленных райо-

нах Европы в какой-то степени помогают уменьшить загазованность на месте, однако за такое решение проблемы приходится расплачиваться скандинавским странам. Подсчитано, что на землю и воду Норвегии ежегодно выпадает 800 тыс. т оксида серы (IV), что приводит в первую очередь к опустению водного бассейна: из 150 рыбных озер 148 оказались без рыбы. Последствия действия кислотных осадков еще более ужасны — гибнут леса, разрушается почва, ухудшается здоровье людей.

На рисунке 20 представлена оптимальная замкнутая схема практически безотходного производства серной кислоты из серы под давлением $12 \cdot 10^5$ Па. При эксплуатации таких установок концентрация SO_2 и SO_3 в отходящем газе не превышает $2 \cdot 10^{-4}$ мольных долей. Необходимый эффект в этом случае достигается за счет использования кислорода вместо воздуха при окислении серы, повышения давления газовой смеси, применения новых катализаторов в режиме кипящего слоя и применения метода двойного контактирования — двойной абсорбции. Это позволяет увеличить конверсию SO_2 в SO_3 до 99,5—99,7%.

Серьезную проблему представляет создание безотходных процессов в производстве минеральных удобрений из апатитов и фосфоритов. При кислотном разложении фторапатита образуются огромные количества фтористых соединений и фосфогипса. Например, на каждую тонну P_2O_5 получается от 1,6 до 5 т фосфогипса. Обычно фторсодержащие стоки собирают в общем приемнике, а затем обезвреживают известковым молоком. Что касается фосфогипса, то его направляют в отвалы, нередко загипсовывающие пахотные земли.

Как показали промышленные испытания, фосфогипс можно использовать в цементной промышленности для получения портландцемента, гипсовых вяжущих материалов, а также для химической мелиорации солонцовых почв. Оказалось, что использование подсушенного фосфогипса экономически выгоднее, чем природного. Освоена переработка фосфогипса в сульфат аммония, в серную кислоту и цемент. Совместная переработка фосфогипса и нефелина позволяет получать глинозем, серу, серную кислоту и сульфаты натрия и калия.

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из наиболее распространенных полимерных материалов, нашедших широкое применение в технике и быту. Его получают полимеризацией водных суспензий винилхлорида. Перспективными планами в СССР намечено довести производство ПВХ до 1,0—1,5 млн. т в год. Однако эта задача осложняется необходимостью использования воды высокой степени чистоты (7—8 млн. м³ в год) и обезвреживания такого же количества загрязненных сточных вод. В настоящее время разработана технологическая схема многократного использования воды благодаря очистке на ионообменных смолах.

Наиболее благоприятные возможности для организации малоотходных и безотходных химических производств существуют в территориально-производственных комплексах. Вредное влияние

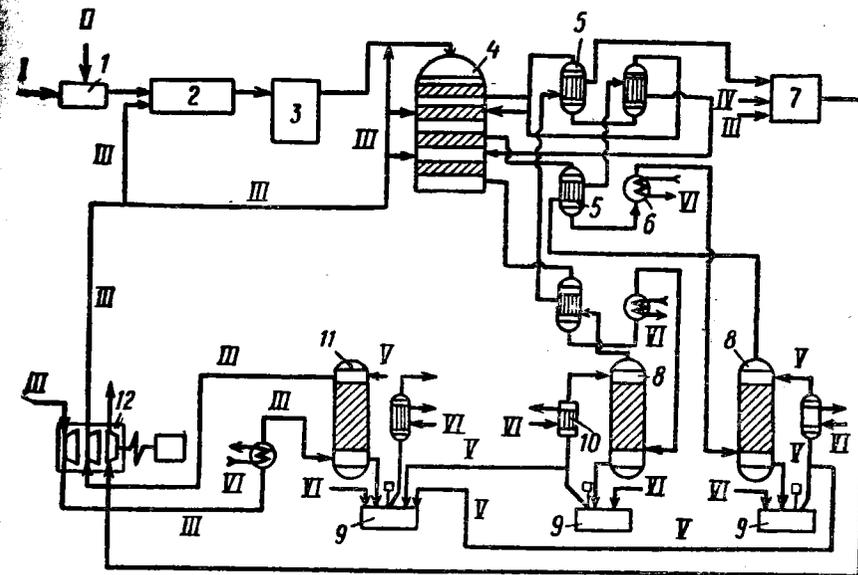


Рис. 20.

Оптимальная замкнутая энерготехнологическая схема производства серной кислоты из серы под давлением: 1 — плавилка серы; 2 — печь для сжигания серы; 3 — котел-утилизатор; 4 — контактный аппарат; 5 — газовый теплообменник; 6 — экономайзер; 7 — печь для подогрева газа; 8 — абсорбер; 9 — сборник кислоты; 10 — кислотный холодильник; 11 — сушильная башня; 12 — газотурбинная установка.

промышленных выбросов с помощью очистных сооружений и путем создания замкнутых материальных потоков легче всего осуществлять в рамках такого комплекса. Примером успешно функционирующего территориально-производственного комплекса может служить Южно-Таджикский комплекс, на территории которого сосредоточено 59% сельскохозяйственных угодий и 70% промышленного производства республики. Крупный территориально-производственный комплекс планируется создать на базе Канско-Ачинского угольного бассейна в Восточной Сибири.

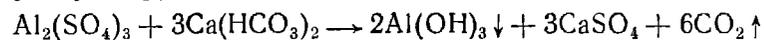
Как уже отмечалось ранее, отходы химических производств, являющиеся серьезным источником загрязнения окружающей среды, значительно уступают в этом смысле энергетике, черной и цветной металлургии, горнодобывающей промышленности и транспорту. Поэтому перед химией стоит актуальная задача изыскать эффективные методы обезвреживания и полезного использования не только отходов собственно химической промышленности, но и многих других промышленных и бытовых отходов. И эта задача уже успешно решается во всех сферах окружающей среды, включая атмосферу, природные воды и почвы.

Рассмотрим химические средства очистки выбросов в окру-

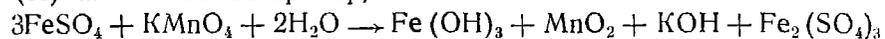
жающую среду. Начнем со сточных вод. Они могут быть промышленными и бытовыми. Бытовые сточные воды, количество которых превышает 200 л в сутки на человека, поддаются значительной биологической очистке, поскольку почти все примеси в них имеют органическую природу. Поэтому после первичной обработки, состоящей в удалении крупных твердых частиц и обработке хлором или озоном для уничтожения бактерий, бытовые воды подвергают биохимическому окислению с помощью активного ила в аэротенках — специальных сооружениях прямоугольной или цилиндрической формы. При этом микроорганизмы развиваются, что приводит к образованию избыточной биомассы. Последнюю используют для получения белково-витаминного концентрата, с успехом применяемого в животноводстве в качестве кормовых добавок, значительно увеличивающих привес животных.

Биологически очищенную воду можно сбрасывать в море или реки, где природные биологические процессы завершают очистку. Вместе с тем эту воду можно подвергнуть третичной обработке, продукт которой может быть использован в системах промышленного и даже питьевого водоснабжения. Третичная обработка сточных вод включает процессы сорбции на активированных углях, селективной коагуляции, аэрации, осаждения фосфатов, удаления соединений азота, бактериальной фильтрации, электрохимической обработки и стерилизации.

Сорбция на активированном угле — самый эффективный прием удаления растворенных и взвешенных примесей. Уголь активируют и регенерируют нагреванием до 930 °С в атмосфере водяного пара. Причем органические примеси, адсорбированные на поверхности угля, отгоняются вместе с паром. Коагуляция, т. е. агломерация мелких частиц, сопровождается соосаждением их с большими частицами. Осадителем может быть сульфат алюминия, который реагирует с гидрокарбонатом кальция:

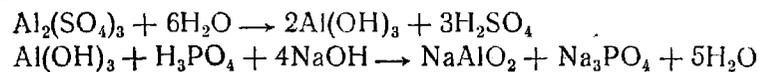


Хлопья гидроксида алюминия захватывают коллоидные частицы и увлекают их за собой. Вместо сульфата алюминия в качестве коагулянтов используют сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, сульфат железа (II) FeSO_4 , метаалюминат натрия NaAlO_2 и сульфат меди (II) или смеси. Например,



Небольшие частицы (диаметром меньше 2 мкм) имеют отрицательный заряд, препятствующий их агломерации. Коагулянты, содержащие положительно заряженные ионы Al^{3+} , Fe^{3+} , притягивают такие частицы, образуя агрегаты и способствуя осаждению.

Для удаления фосфатов также используют химическую обработку. Например, сульфатом алюминия, выступающим в роли коагулянта



При добавлении хлорида кальция осуществляется реакция:



Выпадающий фосфат кальция удаляют фильтрованием. Связанный азот, как и фосфаты, способствует размножению водорослей в воде, и его необходимо удалять химическими средствами. Для очистки воды от нитратов применяют коагуляцию соединения железа с известью с последующей фильтрацией осадков или используют адсорбцию на ионообменных смолах.

Для электрохимической очистки сточные воды смешивают с морской водой в соотношении 3:1 и направляют в расположенные параллельно электролитические ячейки, снабженные графитовыми анодами и чугунными решетчатыми катодами. При прохождении тока в анодном пространстве образуется хлор, а в катодном — гидроксид натрия и водород. Выделяющийся активный хлор уничтожает бактерии. Затраты электроэнергии сравнительно невелики и составляют 0,4 кВт·ч/м³ сточных вод. Завершающим этапом третичной обработки сточных вод является стерилизация — уничтожение бактерий путем хлорирования (хлор и гипохлориты), озонирования, ультрафиолетового облучения или электролиза (в последнем случае используется бактерицидное действие ионов серебра).

Поскольку промышленные сточные воды, помимо указанных выше, содержат и другие примеси, то их обработка включает дополнительные процессы. Для удаления токсичных металлов (Pb, Cu, Zn, Hg, Cr, Ni, As) используют процессы осаждения, ионного обмена и экстракции. Для удаления солей, содержащихся в промышленных сточных водах, используют ионный обмен и электролиз. Суспензию масла или красок разрушают пропуская электрического тока. Образующийся при этом водород увлекает диспергированные вещества на поверхность, где они легко собираются.

Борьба с газовыбросами, так же как очистка и утилизация газов, является исключительно дорогостоящим мероприятием. Достаточно сказать, что затраты на газоочистные сооружения в США превысили 130 млрд. долларов, тогда как водоочистные сооружения обошлись в 51 млрд. долларов. Это объясняется огромными объемами газов, подлежащих обработке, и низкими концентрациями в них вредных веществ.

Рассмотрим химические методы очистки от наиболее распространенных газообразных загрязняющих веществ. Для улавливания оксида серы (IV) предложено свыше 60 разнообразных методов, основанных на его адсорбции или химическом взаимодействии, но ни один из них не является одновременно эффективным и экономичным.

Наиболее перспективны методы, основанные на поглощении оксида серы (IV) известняком, раствором сульфита — гидросульфита аммония и щелочным раствором алюмината натрия. Известный интерес представляет также каталитический способ окисле-

ния оксида серы (IV) в присутствии оксида ванадия (V). На таблице 11 представлены технико-экономические показатели этих методов.

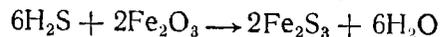
Таблица 11. Технико-экономические показатели методов очистки газовых выбросов от оксида серы (IV)

Метод	Технико-экономические показатели		
	Степень очистки	Удельные капитальные затраты, дол/кВт·ч	Удельные эксплуатационные затраты, дол/кВт·ч·10 ⁻³
Известняковый	85	7,8	0,37
Сульфит-бисульфитный	90	10	0,44
Щелочно-алюминатный	90	35	1,6
Углеадсорбционный	90	20	1,6
Окисно-марганцевый	90	16	0,24
Каталитический	90	25	1,0

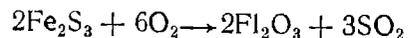
Все эти методы, кроме первого, дают полезную побочную продукцию, однако ее стоимость не покрывает эксплуатационных расходов по очистке газа.

Для очистки газов, содержащих 0,1—0,15% SO₂, экономически целесообразно применение известнякового способа, а при больших концентрациях оксида серы (IV) рекомендуются аммиачно-автоклавный и аммиачно-циклический методы, основанные на применении сульфита-гидросульфита аммония.

Для очистки газа от сероводорода предложены различные методы, основанные на его окислении. Широкое распространение для удаления сероводорода получил оксид железа (III), водную суспензию которого и газ, содержащий сероводород, по принципу противотока пропускают через колонну с насадкой.



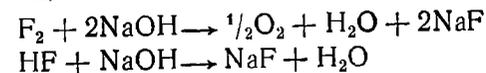
Образующийся сульфид извлекают продуванием атмосферного воздуха через раствор



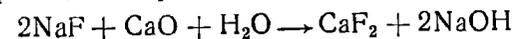
В СССР для улавливания сероводорода, особенно в производстве вискозных волокон, получил распространение щелочно-гидрохиноновый метод, в котором на улавливание 1 т H₂S расходуется 120—250 кг гидроксида натрия, 260—420 кг соды и 5—8 кг гидрохинона.

Для улавливания оксидов азота используют щелочные растворы гидроксидов кальция или натрия. Наибольший эффект — 95% — достигается, когда газы пропускают через волнообразную насадку, орошаемую жидкостью.

Особое значение имеет очистка газов от фторсодержащих примесей, которые даже в незначительной концентрации (порядка 10⁻⁷%) вредно влияют на растительность. Если в отходящих газах содержатся фтороводород и фтор, то их пропускают через колонны с насадкой противотоком по отношению к 5—10%-ному раствору гидроксида натрия. В течение одной минуты протекают следующие реакции:



Образующийся фторид натрия обрабатывают известью для регенерации гидроксида натрия



Многие проблемы химии окружающей среды связаны с поверхностными явлениями, возникающими на границе раздела полупроводник (диэлектрик) — раствор. Однако именно эти системы изучены пока очень плохо. Для решения проблемы синтеза пищевых продуктов из оксида углерода (IV) и азота крайне важно изучить неизвестные пока механизмы реакций с участием ферментов. Проблема очистки сточных вод, связанная с деструкцией молекул, требует глубокого изучения электродных процессов.

Все сказанное выше наглядно свидетельствует о том, что использование химических методов и процессов позволяет во многих случаях успешно бороться с загрязнением окружающей среды и способствует охране природы. Вместе с тем вклад химии в решение проблемы защиты окружающей среды может стать более значительным, если будут выполнены фундаментальные и прикладные исследования процессов, протекающих при взаимодействии человека с окружающей средой.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ — ОСНОВА СОВРЕМЕННЫХ ДОСТИЖЕНИЙ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Сущность живого — это целая цепь хорошо организованных химических реакций. Так, в любом живом организме протекает бесчисленное множество превращений одних молекул в другие, что создает энергетическую и материальную основу всего живого. Молекулярные процессы в живых системах очень хорошо организованы, строго сбалансированы входы и выходы, точно обусловлена пространственная и временная очередность событий.

Несколько поколений ученых-биохимиков трудились над созданием химических схем трансформации веществ в организме. В настоящее время многие процессы метаболизма в живом организме в достаточной степени изучены.

Последние десятилетия характеризуются целым рядом существенных достижений в изучении молекулярных основ жизни. Весьма глубокие представления сложились сейчас в области молекулярных аспектов наследственности, структуры белков и нуклеиновых кислот. Физико-химические исследования каталитических функций белков создали детализированную картину молекулярных процессов, протекающих при ферментативном катализе.

Развитие биологической химии привело к созданию новых отраслей науки, методологически и методически тесно связанных с биохимией. Так, быстрыми темпами развивается молекулярная биология, геновая и клеточная инженерия. В настоящее время достижимыми представляются задачи по синтезу генетического материала и встраиванию его в наследственный аппарат клетки. С помощью микробов возможен синтез белков и регуляторов, характерных для человека, таких, как инсулин или интерферон. Фундаментальная информация о химической природе компонентов биологической системы обеспечивает направленное биомедицинское влияние на несколько уровней системы: 1) принципиально важным явилось создание веществ, пагубно действующих на патогенные микробы, способные развиваться в организме человека. Получение антибиотиков, выяснение механизмов их действия, разработка методов их синтеза и модификации позволило побороть многие болезни, в том числе и инфекционного характера. Наиболее ярким примером может служить создание целой серии антибиотиков пенициллинового ряда. Пенициллин и его аналоги, встраиваясь в стенку бактерий, предотвращают их рост и почти не влияют на клетки организма человека. Многие антибиотики ингибирующе действуют на процесс биосинтеза белка в бактери-

ях; 2) последние десятилетия характеризуются весьма интенсивными исследованиями ферментов — биологических катализаторов, определяющих скорость и направление молекулярных процессов в живом организме. Раскрытие природы ферментативного катализа способствовало созданию новых лекарств, специфически влияющих на активность ферментов.

Ферментный контроль обеспечивает регуляцию большинства физиологических функций организма. Ингибиторы ферментов, как правило, или сильные яды, или сильные лекарственно активные вещества. Например, ацетилсалициловая кислота, или аспирин, — это эффективный ингибитор ферментов, которые синтезируют простагландины — весьма важные биологические регуляторы. Непосредственно сами ферменты находят в настоящее время применение в терапии некоторых заболеваний; 3) принципиально важные работы в настоящее время ведутся в области выяснения молекулярной природы природного иммунного ответа. В процессе эволюции наш организм приобрел способность бороться с проникающими в него чужеродными клетками, чужеродными белками. Иммунология и иммунохимия в настоящее время переживают бурный расцвет, и мы являемся свидетелями появления новых вакцин, иммуностимуляторов, иммунодепрессантов. Регуляция иммунной реакции — один из наиболее ярких примеров достижений биологической химии в медицине; 4) все большее внимание в последние годы начинает привлекать рецепторный уровень регуляции физиологических ответов организма. Если предшествующие этапы внедрения химии в биологию и медицину были связаны в основном со случайным поиском новых веществ, то настоящее время характеризуется все более глубоким проникновением в регуляторные химические механизмы физиологических ответов клетки. В различных клетках нашего организма можно вызвать те или иные ответы путем воздействия на специфические клеточные рецепторы, «понимающие» и «чувствующие» химические сигналы, заданные структурой вводимого соединения. Это высокоэффективные регуляторные механизмы, позволяющие в ряде случаев весьма тонко повлиять на метаболические процессы в клетке. Пока мало известно о структуре и природе рецепторов. Это определяется в основном тем, что клетка содержит весьма мало рецепторов. Однако объем химической информации о клеточных рецепторах непрерывно растет, и мы являемся свидетелями появления новых лекарственных соединений, созданных на основе этой информации.

Рассмотрим на нескольких примерах некоторые достижения в области физиологической химии и родственных областей биохимии.

Инженерная энзимология — создание новых лекарственных веществ

Выяснение природы и физико-химических механизмов ферментативного катализа обеспечило возникновение химической и инженерной энзимологии. Исследования последнего десятилетия, ак-

Только сейчас мы начинаем понимать основы механизмов, обеспечивающих этот порядок, и становятся ясны пути регуляции биохимических процессов.

В биологических системах реализуется несколько уровней регуляции метаболизма. Принципиально важны генетический контроль процессов и связанный с ним ферментный контроль. Генетический материал задает синтез биоспецифических катализаторов — ферментов, обеспечивающих проведение всех биохимических реакций в организме.

Ферментативным путем синтезируются все возможные метаболиты, в том числе и принципиально важные регуляторы.

Условно низкомолекулярные регуляторы можно разбить на два класса: внешнеклеточные регуляторы, действующие путем взаимодействия с рецепторами клеточной мембраны, и внутриклеточные регуляторы, осуществляющие свое воздействие непосредственно на ферменты и генетический аппарат внутри клетки. Внешнеклеточные регуляторы — это гормоны, синтезируемые специфическими клетками в специализированных органах. Внутриклеточные регуляторы — специфические низкомолекулярные метаболиты, управляющие клеточным ответом как на генетическом, так и на ферментном уровне. Типичными представителями внутриклеточных регуляторов являются цикло-АМФ, простагландины, ионы кальция.

Открытия последнего десятилетия показывают, что наиболее важные регуляторы являются низкомолекулярными производными от белков, липидов, нуклеиновых кислот. Циклический аденозинмонофосфат (цикло-АМФ) — клеточный регулятор, обеспечивающий клеточные ответы на внешние химические воздействия. Полипептиды — большой класс регуляторов — осуществляют общий контроль за физиологическими функциями, включая действие центральной нервной системы. Производные липидов — простагландины и родственные им соединения (тромбоксаны и лейкотриены) — регулируют самые разнообразные биохимические ответы организма, включая развитие воспалительных процессов, возникновение различных патологий, интенсификацию и природу иммунного ответа. Рассмотрим этот класс регуляторов более подробно.

Простагландины — важнейшие молекулярные биорегуляторы. Регуляция ферментов синтеза простагландинов лекарственными препаратами. Простагландины и родственные им соединения представляют собой важные внутриклеточные регуляторы, осуществляющие тонкую регулировку метаболизма клетки. Регуляторная функция простагландинов наиболее ярко заключается в том, что при небольших изменениях их концентрации происходят многие физиологические реакции. Исключительно важна роль простагландинов в системе крови, в репродуктивной функции, в развитии воспалительных процессов и иммунного ответа.

Возникают вопросы: каковы же молекулярные основы такого большого набора физиологических ответов? Каким путем образу-

ются в организме эти активные регуляторы? По каким возможным механизмам они действуют?

Очевидно, что ответы на вопросы, связанные как с образованием и действием простагландинов, так и других классов низкомолекулярных регуляторов, имеют большое значение. Понимание молекулярных механизмов образования и действия физиологически активных соединений обуславливает возможности управления физиологическими функциями и выводит исследователей и практиков на решение многих вопросов медицины.

Весьма интересна и поучительна история открытия и изучения простагландинов, которая насчитывает немногим более полувека. Этот небольшой срок для истории науки связан с именами лауреатов двух Нобелевских премий по физиологии и медицине.

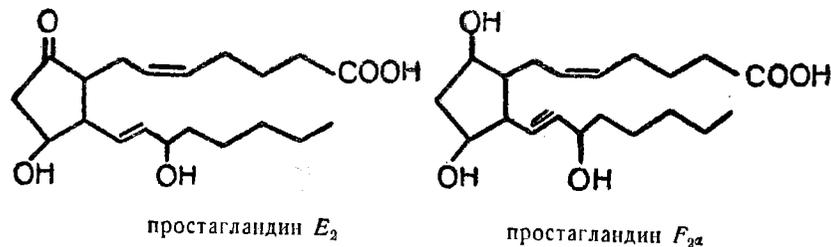
Профессор физиологии Каролинского института в Стокгольме Ульф Свандт фон Эйлер был удостоен Нобелевской премии в 1970 г. вместе с английским физиологом Бернардом Кацем и американским фармакологом Джулиусом Аксельродом за исследование механизма передачи нервного импульса. В большом цикле работ, проведенных У. С. Эйлером, было, в частности, показано, что простагландин является антагонистом адреналина.

В 1933—1935 гг. Голдблат в Англии и У. С. Эйлер в Швеции описали необычные свойства семенной жидкости и семенной плазмы. Было обнаружено, что семенная жидкость и плазма способны снижать кровяное давление животных и стимулировать гладкую мускулатуру кишечника и матки. Работая затем с экстрактами семенной плазмы и простаты человека и животных, У. С. Эйлер описал некоторые химические и фармакологические свойства активного экстракта, названного им простагландином. После этих работ стало известно, что активное начало экстракта обладает кислотными свойствами, растворимо в воде, ацетоне, спирте, хлороформе и эфире, достаточно устойчиво при pH 1—7, не устойчиво к нагреванию. Простагландин расслабляет сосуды и снижает кровяное давление животных, не оказывая существенного влияния на сердце. У. С. Эйлер предположил, что простагландин имеет широкое регуляторное значение. Затем к работе над простагландином подключились ученики У. С. Эйлера, первым из которых был Суне Бергстрём, исследования которого в этой области отмечены Нобелевской премией 1982 г. Эту премию он разделил со своим учеником Бенктом Самуэльсоном и английским фармакологом Джоном Вейном. Перед С. Бергстрёмом и У. С. Эйлером была поставлена задача дальнейшей очистки активного начала из везикулярных желез барана. В ходе работы было показано, что активность связана с фракцией, содержащей ненасыщенные оксикислоты. В дальнейшем работа над простагландинами была прервана на несколько лет. Одной из главных причин этой отсрочки явились затруднения с получением исходной биомассы для препаративного выделения и очистки простагландина. Исследования продолжились в 1956 г., когда была организована специальная

программа стран северного полушария по сбору замороженных везикулярных желез барана.

Имея в достаточном количестве сырье для выделения простагландина и используя чувствительный, но не очень специфический тест на сокращение гладкой мышцы, уже в 1957 г. С. Бергстрём и М. Шьёваль смогли выделить несколько миллиграммов индивидуального вещества в кристаллическом состоянии, названного ими простагландин *F*. Индекс *F* связан с тем, что вещество экстрагировалось из высушенных в вакууме везикулярных желез фосфатным буфером. Первого выделенного количества хватило лишь для того, чтобы определить, что выделенное вещество является ненасыщенной жирной кислотой, не содержащей азота, плавится при 102—103 °С, при концентрации $5 \cdot 10^{-9}$ г/мл дает хороший эффект по сокращению гладкой мышцы. Несколько позже из 1 кг лиофильно высушенных желез было выделено 20 мг простагландина *F* ($C_{20}H_{36}O_5$) с молекулярной массой 356. Вторым активным фактором, выделенным из эфирных экстрактов везикулярных желез, был простагландин *E* с температурой плавления 115—117 °С, молекулярной массой 350 ± 20 . Было дано описание биологических эффектов двух кристаллических простагландинов. Простагландин *E* понижал кровяное давление кролика в отличие от простагландина *F*, не имеющего этого свойства.

Методами структурной органической химии было установлено, что простагландины представляют собой оксигенированные производные ненасыщенных жирных кислот.

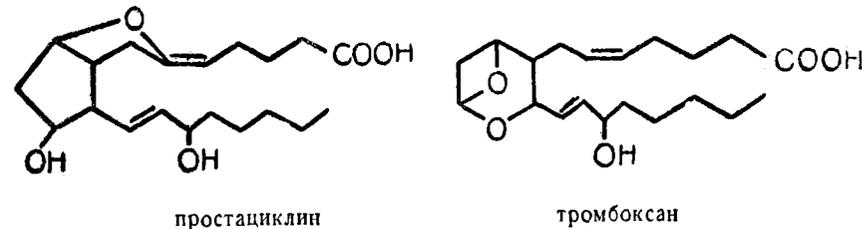


Вслед за успешным выделением и установлением структуры первых простагландинов (E_1 , F_1 , F_2) быстро развивались работы по выделению, установлению структуры новых и новых представителей класса простагландинов и определению их биологических свойств.

Простагландины активно синтезируются в тканях дыхательных путей (bronхи, легкие). Динамика эндогенных простагландинов достаточно хорошо изучена у больных с различными типами бронхиальной астмы. Во всех случаях заболеваний наблюдается прямая зависимость между формой астмы, периодом, тяжестью болезни и уровнем простагландина F_{2a} . Во всех случаях наблюдается понижение уровня простагландина F_2 в крови больных астмой. К положительным эффектам при лечении бронхиальной астмы

приводят увеличение концентрации простагландина — бронходилатора. Так, испытания аэрозольных форм простагландина *E* показали, что они способны активно облегчать астматические атаки, и эта способность простагландинов находит в настоящее время применение в клинике.

В системе крови для регуляции многих функций крови синтезируются простагландин, называемый простациклином, и его антагонист — тромбоксан.



Синтез тромбксана связан с необходимостью поддержания целостности кровеносных сосудов. Любое повреждение стенок сосудов вызывает инициированную тромбксаном адгезию тромбоцитов, т. е. прилипание их к месту повреждения. Адгезия тромбоцитов представляет собой первую стадию ответа системы крови на кровотечение. Тромбксан — наиболее мощный стимулятор агрегации тромбоцитов. В нормальных условиях его действие сбалансировано влиянием простациклина — самого сильного ингибитора агрегации тромбоцитов. Тромбксан и простациклин оказывают взаимно противоположное влияние на тонус сосудов и артериальное давление. Они регулируют не только системное артериальное давление и кровообращение в целом, но и кровоток в таких жизненно важных органах, как сердце, мозг, почки, легкие.

Перепад в концентрациях тромбксана и простациклина обнаруживается при многих заболеваниях. Такие болезни, как атеросклероз, ишемическая болезнь сердца, ревматизм, гипертоническая болезнь, сопровождаются артериальными и венозными тромбозами, являющимися следствием увеличенного синтеза тромбксана по сравнению с синтезом простациклина. У пациентов с артериальным тромбозом, глубоким венозным тромбозом тромбоциты обладают повышенной способностью синтезировать тромбксан по сравнению с тромбоцитами здоровых людей.

В последние годы большое внимание экспериментаторов и клиницистов привлекают селективные ингибиторы ферментов синтеза тромбксана. Такие соединения, ингибируя агрегацию тромбоцитов, не снижают синтеза простациклина. Поэтому их применение в качестве средств для профилактики и лечения тромбозов, устранения нарушения микроциркуляции весьма перспективно.

Большую роль играют простагландины в функционировании центральной нервной системы. Введение некоторых простагландинов в мозг обеспечивает широкий круг ответов организма в целом.

синтеза простагландинов. Аспирин — один из наиболее распространенных лекарственных препаратов. В настоящее время потребляется более 100 000 т аспирина в год. Только США производит ежегодно около 20 000 т салицилатов. Все это количество салицилатов расходуется на регулировку фермента синтеза простагландинов.

Обнаружение такого факта, что аспирин представляет собой ингибитор ферментов простагландинового синтеза, принадлежит английскому фармакологу, лауреату Нобелевской премии 1982 г. Джону Вейну. Вслед за этим открытием начался все нарастающий каскад исследований влияния различных противовоспалительных и других лекарств на синтез простагландинов.

Результаты испытаний показали, что практически все применяемые в настоящее время нестероидные противовоспалительные препараты, такие, как индометацин, вольтарен, напроксен, бутадион и др., являются ингибиторами первого фермента биферментной цепи синтеза простагландинов.

Ингибирование ферментов синтеза простагландинов нестероидными противовоспалительными препаратами — первый шаг к управляемому биосинтезу внутриклеточных регуляторов. В настоящее время совершенно очевидно, что на пути поиска активаторов и ингибиторов ферментов простагландинового синтеза будут найдены мощные лекарственные препараты, с помощью которых можно будет бороться с самыми различными патологическими процессами.

Вряд ли найдутся люди, которые могут оспаривать утверждение о том, что современная наука вообще и химическая наука в частности являются непосредственной производительной силой общества. Но далеко не все сознают, что химия становится производительной силой только благодаря технологии. Любые, самые оригинальные открытия остаются нереализованными в практическом плане, пока не создана соответствующая технология, т. е. не разработаны способы массовой химической переработки сырья в целевые продукты, выбранные с учетом экономических и социальных требований, а также ограничений по сырью, энергетике, конструкционным материалам и т. д.

Что же такое технология? Слово «технология» от греческого *téchne* дословно означает «наука о ремеслах». В русском языке слово «технология» появилось 180 лет назад, когда Академия наук в соответствии со своим уставом начала издавать «Технологический журнал или собрание сочинений и известий, относящихся до технологии и предложения учиненных в науках открытий к практическому употреблению». Спустя четверть века был основан Санкт-Петербургский практический технологический институт, учебный план которого, составленный замечательным русским химиком, академиком Г. И. Гессом, предусматривал подробное изучение химии, механики и общего курса технологии. Сейчас в нашей стране создана широкая сеть специализированных технологических и политехнических институтов, осуществляющих подготовку инженеров-технологов для химической, нефтехимической, текстильной, целлюлозно-бумажной, микробиологической, коксохимической, силикатной, электронной промышленности и многих других отраслей народного хозяйства. Обязательную технологическую подготовку получают и студенты университетов, причем такую, которая в сочетании с фундаментальными научными знаниями призвана сделать их способными к созданию новых процессов, принципов их проведения, устройств и материалов, не имеющих аналогов в настоящее время.

Образно выражаясь, технология является мостом, связывающим науку с производством. Это положение технологии определяет ее двойственный характер. Технология является наукой о производстве и вместе с тем совокупностью производственных процессов. Среди многочисленных определений химической технологии

удачно, на наш взгляд, определение, данное Д. И. Менделеевым много лет назад: «...технология, или учение о выгодных (т. е. поглощающих наименее труда людского и энергии природы) приемах переработки природных продуктов в продукты, потребные в жизни людей. Хотя технология по своему предмету глубоко отличается от социально-экономических учений, но у нее с ними много прямых и косвенных связей, так как экономия (сбережение) труда и материала (сырья), а через них времени и сил составляет первую задачу всякого производства, и существо учения о фабрично-заводских производствах совершенно теряет почву, если утрачивается из вида выгодность (экономичность) производства. Дело, например, химии изучать получение железа из его руд или из иных веществ природы, где оно содержится, а дело технологии изучить выгоднейшие для того способы, выбрать из возможностей наиболее применимую по выгодности (к данным условиям времени и места), чтобы придать продукту наибольшую дешевизну при желаемых свойствах и формах»¹.

Это определение полностью соответствует современному пониманию. И сейчас химическую технологию рассматривают как важнейшую область знаний и практической деятельности, которая охватывает вопросы управления процессами химической переработки сырья в целевые продукты, выбранные на основании фундаментальных физико-химических закономерностей с учетом экономических и социальных факторов, ресурсообеспечения и необходимой безопасности производства.

Многие годы химическая технология покоилась на трех китах — сырье, энергии и аппаратуре. Ныне число основных элементов химической технологии значительно возросло. Согласно классификации, данной академиком С. И. Вольфовичем, следует выделять по меньшей мере 10 элементов, на которых базируется химическая технология:

- 1) химизм и оптимальные физико-химические условия процесса;
- 2) сырье, основные и побочные продукты и отходы;
- 3) энергетика процесса;
- 4) аппаратура — реакционная и вспомогательная;
- 5) материалы аппаратуры, ее износостойкость и защита от коррозии;
- 6) аналитический контроль и управление процессом (включая автоматизацию и применение ЭВМ);
- 7) труд, его организация и охрана;
- 8) защита окружающей среды от производственных вредных веществ;
- 9) экономика производства;
- 10) перспективные задачи технологии в сфере как производства, так и потребления.

¹ Цит. по кн.: Энциклопедия Брокгауза-Ефрона, 1901, т. 33, с. 132.

Все многообразие процессов химической технологии обычно сводят к пяти основным группам: механические, гидродинамические, тепловые, диффузионные, или массообменные, и химические процессы.

Наиболее важными механическими процессами являются процессы диспергирования, дробления твердых материалов, на которые расходуется до 10% всей электроэнергии, потребляемой в технологии.

К числу гидродинамических относятся процессы перемешивания в жидких и газовых средах, псевдооживления твердых реагентов или катализаторов потоком газа (кипящий слой), фильтрование, центрифугирование, разделение суспензий и эмульсий, флотация, перемещение жидкостей и газов по трубопроводам и аппаратам.

Наиболее важными тепловыми процессами являются нагревание и охлаждение, конденсация, выпаривание и теплообмен.

К группе диффузионных, или массообменных, процессов относят перенос вещества, как правило, с одновременным изменением его агрегатного состояния (растворение и кристаллизация, сушка, сублимация, экстрагирование, ректификация, ионный обмен).

Самую многочисленную группу составляют химические процессы, из которых наиболее важными в технологии являются следующие процессы: горение (сжигание жидкого, твердого и газообразного топлива с целью получения энергии, серы — для получения серной кислоты); пирогенные (коксование углей, пиролиз и крекинг нефтепродуктов); окислительно-восстановительные процессы (газификация твердых и жидких топлив, конверсия углеводородов); электрохимические (электролиз воды, растворов и расплавов солей, электрометаллургия, химические источники тока); электротермические (электровозгонка фосфора, получение карбида и цианамиды кальция); плазмохимические (реакции в низкотемпературной плазме, включая окисление азота и пиролиз метана, получение ультрадисперсных порошкообразных продуктов); термическая диссоциация (получение извести, кальцинированной соды, глинозема и пигментов); обжиг и спекание (высокотемпературный синтез силикатов, получение цементного клинкера и керамических кислородсодержащих и бескислородных материалов со специальными функциями); гидрирование (синтез аммиака, метанола, гидрокрекинг и гидрогенизация жиров); комплексобразование (разделение и рафинирование платиновых и драгоценных металлов, химическое обогащение руд, например путем хлорирующего или сульфатизирующего обжига для перевода металлов в летучие или способные к выщелачиванию водой соединения); химическое разложение сложных органических веществ (варка древесных отходов с растворами щелочей или бисульфита кальция с целью делигнизации древесины в производстве целлюлозы); гидролиз (разложение целлюлозы из отходов сельскохозяйственного производства или деревообрабатывающей промышленности с по-

мощью слабых растворов минеральных кислот для получения глюкозы и других моносахаридов); основной органический синтез веществ на основе оксида углерода (II), парафинов, олефинов, ароматических углеводородов, ацетилена и других органических соединений, полимеризация и поликонденсация (получение пластмасс, синтетических каучуков и других эластомеров, полимерных пленок, лаков, красок, клеев, искусственных и синтетических волокон); синтез сложных органических соединений (полупродуктов, красителей, лекарственных препаратов, пестицидов и детергентов); биохимические процессы (процессы брожения в производстве хлеба, пива, вина, микробиологический синтез белка, биологическая очистка промышленных и бытовых сточных вод); ядерно-химические процессы (получение ядерного горючего из природных руд, выделение трансурановых элементов и непрореагировавшего урана из продуктов деления радиоактивных элементов); криохимические (использование холода для получения высокочистых органических, неорганических продуктов и многокомпонентных или многофазных материалов с высокой химической и гранулометрической однородностью).

К пяти группам химико-технологических процессов, рассматривавшихся традиционно как основные, в последнее время добавилась еще одна — группа процессов управления и оптимизации. При этом имеется в виду управление не только отдельными химико-технологическими процессами, но и их взаимосвязанными комплексами и даже целыми химическими предприятиями (заводами), рассматриваемыми как сложные химико-технологические системы. Предложенная академиком В. В. Кафаровым иерархия химического производства схематически изображена на рисунке 21.

Первую, низшую ступень иерархической структуры образуют типовые (механические, гидродинамические, тепловые, диффузионные или химические) процессы и локальные системы управления ими. На этой ступени задача управления сводится к стабилизации условий осуществления типовых процессов путем использования систем автоматического регулирования (САР).

Вторую ступень иерархии химического производства образуют агрегаты и комплексы, управляемые посредством автоматизированных систем управления технологическим процессом (АСУТП). Отличительной особенностью второй ступени является сочетание энергетических и химических установок в единую энерготехнологическую систему, способную с максимальной пользой использовать материальные и энергетические ресурсы при минимальном загрязнении окружающей среды. Управление энерготехнологической системой требует использования управляющих ЭВМ, без которых невозможно добиться устойчивой и надежной работы, исключая аварийные остановки и позволяющей вести процесс в высокоэффективном оптимальном режиме.

Наконец, третья, высшая ступень иерархии химического предприятия — это система управления совокупностью цехов, органи-

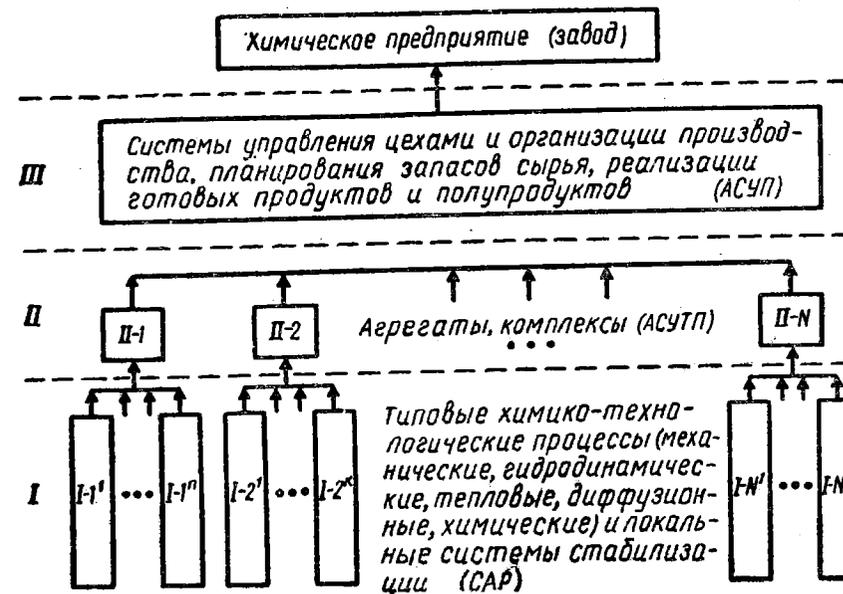


Рис. 21.

Иерархия химического производства I, II, III ступени иерархической системы.

зацией производства, планированием запасов сырья и реализации готовых продуктов с помощью автоматизированной системы управления предприятием (АСУП).

Задача оптимального управления всем предприятием требует максимального привлечения математических методов, в том числе информатики, теории игр и теории массового обслуживания.

В области развития автоматизированных систем управления наша страна занимает ведущие позиции. Каждое четвертое крупное предприятие имеет собственную АСУ. В настоящее время ведутся работы по созданию АСУХИМ для планирования и управления всей химической промышленностью. Центральная вычислительная система будет связана с важнейшими предприятиями министерства посредством телекса. Расположенные на предприятиях стандартизированные носители информации передают ее главной ЭВМ на основе унифицированной системы документации, т. е. специальным образом подготовленных данных, которые вводятся в ЭВМ и одновременно легко воспринимаются человеком. Это позволит осуществлять оперативное руководство отраслью на высшем уровне. Тенденция к нарушению плана может быть выявлена и устранена уже на начальной стадии.

Но вернемся к вопросу о способах внедрения химии в технологию. Почему одни химические идеи оказались более перспективными, чем другие? Например, почему из многих альтернатив-

ных способов связывания азота исключительное распространение получил лишь один, использующий процессы синтеза и последующего окисления аммиака? Какие перспективы имеет способ, основанный на прямом окислении азота кислородом в низкотемпературной плазме? Чтобы квалифицированно ответить на любой из этих вопросов, следует проанализировать альтернативные химические производства как единые системы, принимая в расчет экономические и аналитические, экологические и сырьевые ограничения, ограничения, связанные с возможностями конструкционных материалов и аппаратуры, а также социальные и политические факторы. Оптимальная стратегия достижения цели должна быть следствием системного анализа, выполняемого квалифицированно с использованием современных ЭВМ.

Пока химик трудится в лаборатории, его интересуют химические реакции и превращения, для изучения и осуществления которых обычно достаточно лабораторного оборудования. На пути от лабораторных экспериментов к опытной установке, а затем к крупномасштабному производству следует решить целый ряд проблем, требующих совместных усилий химиков, технологов, экономистов, математиков, специалистов по измерительной технике, конструкторов аппаратов. Только таким путем удастся избежать разработки проектов, которые по тем или иным причинам оказываются нереализованными. Путь от колбы до химического производства является сложным процессом, который, естественно, стремится сократить как во времени, так и по материальным затратам. Вместе с тем тенденция уменьшения мощности на стадии создания опытных установок и экспериментального строительства часто оказывается главным препятствием для более быстрого внедрения химических идей в производство. Проверка технологического процесса в полузаводских условиях остается довольно дорогим, но необходимым этапом создания технологии. До начала 60-х гг. было принято ступенчатое введение новых методов в крупное промышленное производство в масштабе от 1 к 3 до 1 к 50. В настоящее время в целях сокращения длительности полупромышленных экспериментов число промежуточных стадий уменьшено, и в наши дни нередки переходы от установки в масштабе 1 : 10 000 непосредственно к крупному предприятию. Например, специальный метод получения высококачественного реактивного топлива, разработанный в ГДР, проверялся на модели в масштабе 1 : 200 000, а затем сразу был передан в промышленное производство. Благодаря этому затраты времени сократились на 30%. Путь химического процесса от лаборатории до массовой продукции при благоприятных условиях занимает 3—4 года, а в среднем 10 лет. Современное соотношение затрат времени на научное исследование к затратам времени на промышленное внедрение химического метода изменяется от 1 : 4 (передовые химические концерны США) до 1 : 10.

Важнейшими тенденциями развития химической технологии за последние десятилетия являются следующие:

- 1) широкое использование катализа;
- 2) увеличение масштабов производства путем применения аппаратов большой единичной мощности;
- 3) создание малоотходных химических процессов и производств.

Рассмотрим подробнее эти тенденции. В настоящее время до 90% продукции химической и нефтехимической промышленности получают с использованием каталитических процессов. Разработка и применение высокоактивных хромооксидных катализаторов позволили, например, в производстве полиэтилена высокого давления не только резко повысить мощность агрегатов (до 100 тыс. т/год), но и значительно упростить технологическую схему производства, исключив стадии отмывки и регенерации катализатора. Благодаря новым катализаторам синтез метанола процесс удается осуществлять при 5 МПа и 260—290 °С вместо 25 МПа и 300—400 °С, отвечающих традиционной технологии. Исключительную роль в разработке и промышленном продвижении новых катализаторов играет Международный координационный центр стран СЭВ по промышленным катализаторам, основанный по инициативе академика Г. К. Борескова при Сибирском отделении АН СССР в Новосибирске.

Значительное увеличение масштабов производства минеральных удобрений, полимеров и сырья для них стало возможным благодаря созданию и эксплуатации агрегатов большой единичной мощности, достигающей по производству аммиака, серной кислоты, хлорвинила и этилена 500 тыс. т/год, а по производству азотной кислоты и аммиачной селитры — 400 тыс. т/год. Если раньше промышленные реакторы для осуществления полимеризации имели объем от 4 до 40 м³, то теперь они достигли 200—300 м³. На современном химическом предприятии можно видеть контактные печи для производства серной кислоты диаметром 5 м, ректификационные колонны высотой 10 м и реакторы для синтеза аммиака диаметром более 2 м и высотой 60 м. Наряду с увеличением размеров химических аппаратов наблюдается быстрый рост их интенсивности. Под интенсивностью работы аппарата понимают производительность, отнесенную к единице его поверхности или объема. Например, размеры аммиачного реактора за последние 10 лет увеличились в 4 раза, а интенсивность возросла в 10—15 раз. Разумеется, что создание и эксплуатация агрегатов большой единичной мощности создает ряд проблем, среди которых немаловажную роль играет сложность монтажа гигантских установок, организация безопасности их работы, исключительно большие убытки при вынужденных остановках и вместе с тем большая подверженность повреждениям, особенно при наличии отдельных дефектов конструкционных материалов, оборудования или монтажа. Наконец, создание таких гигантских установок требует больших капитальных затрат, а возможность перестраивать, усовершенствовать такое производство или приспособлять его для других целей очень ограничена.

Что касается тенденции создания малоотходных процессов, то она связана с такой организацией производства, при которой отходы последнего сведены к минимуму или полностью перерабатываются во вторичные материальные ресурсы. Осуществление принципов безотходности требует огромных материальных затрат, которые компенсируются лишь при создании взаимосвязанных химических предприятий, осуществляющих комплексную переработку сырья.

В самое последнее время все сферы народного хозяйства в той или иной мере ощутили, а в дальнейшем будут ощущать еще сильнее структурные изменения в энергетическом и сырьевом комплексе страны. Эти изменения, так же как и естественный ход научно-технической революции, требуют коренной перестройки многих отраслей, направленной на замену устаревших технологий, уменьшение энерго- и материалоемкости процессов, повышение степени их автоматизации и безопасности. Как отмечалось на июньском (1983 г.) Пленуме ЦК КПСС, соединение преимуществ нашего социалистического строя с достижениями НТР сулит технологический переворот во многих сферах производства. При этом будет возрастать роль химической технологии независимо от отрасли народного хозяйства, в котором она используется. Следовательно, перестройка самой химической технологии, расширение числа возможных химических переделов, их оптимизация и возможность быстрой перестройки химических производств, обусловленных изменением требований к целевому продукту, может сыграть важную роль в смене различных поколений технологий.

По мнению академика В. А. Легасова, предстоящий технологический переворот будет характеризоваться следующими особенностями:

- 1) фронтальностью изменений, которые должны охватывать важнейшие, если не все, отрасли народного хозяйства;
- 2) снижением материалоемкости;
- 3) преимущественным развитием легко перестраиваемых производств, способных быстро адаптироваться к изменениям источников сырья и энергии, усовершенствованиям технологии и переходам с одних видов сырья на другие;
- 4) комплексностью переработки сырья и исключением отходов, загрязняющих окружающую среду (в настоящее время ежегодно в отвалы поступает свыше 2 млрд. м³ одних только металлических шлаков, а в среднем природное сырье используется только на 2%, тогда как 98% составляют отходы);
- 5) широким использованием экстремальных физических воздействий, включая термические, электрические, магнитные, механические, радиационные и мн. др.;
- 6) значительным увеличением доли процессов, связанных с химическим переделом, т. е. дальнейшей химизацией производства, позволяющей во многих случаях снизить затраты сырья и энергии;

7) всемерным развитием и внедрением информатики, автоматических систем управления и робототехники.

Предстоящая неизбежная технологическая перестройка обусловлена не недостатком ресурсов сырья и энергии вообще, а низким уровнем современной технологической культуры, затрудняющим использование этих ресурсов. Американские специалисты подсчитали, что для обеспечения необходимого прироста энергообеспеченности США пришлось бы ежегодно вплоть до 2000 г. затрачивать половину всего национального дохода страны, если бы способы получения энергии остались бы неизменными. Отсюда возникает неизбежность изменения современных способов получения энергии. Другой и, видимо, наиболее разумный выход — в изменении масштабов энергопотребления, и здесь кроются огромные резервы. Достаточно сказать, что в настоящее время на производство одной пищевой калории в США расходуется 10 тепловых калорий, а в нашей стране — до 23 калорий. Поэтому создание энергосберегающих технологий во всех отраслях народного хозяйства — настоятельное веление времени.

Десять лет назад группа передовых капиталистических стран объединила усилия по созданию энергосберегающих технологий, и в результате энергозатраты химической промышленности этих стран за последние 8 лет были снижены на 25—35%. Определенный вклад в эту экономию внесли новые системы управления производством, уменьшение теплотерь за счет улучшения системы теплоизоляции, но основной эффект дала смена технологий.

Технология — самый революционный элемент производства, изменение которого приводит к наибольшему экономическому эффекту. Нужды народного хозяйства и дальнейшее развитие техники (исследования космоса, Мирового океана, сверхглубокое бурение скважин) выдвинули задачу создания кабельных изделий, надежно и устойчиво работающих в экстремальных условиях (глубокого вакуума, низких и высоких температур и давлений, воздействия мощных потоков ядерных излучений, химически агрессивных сред). Эта задача была решена благодаря внедрению принципиально новой радиационной технологии в результате совместных усилий ученых ряда институтов Академии наук и министерств химической и электротехнической промышленности. Применение радиационной технологии позволило, модифицируя полимеры, получать материалы совершенно нового качества и надежные изделия на их основе. Экономический эффект от применения новой технологии в электротехнической промышленности за годы X пятилетки превысил 80 млн. руб. В настоящее время эта технология проникает и в другие отрасли производства. Необходимо отметить и другой аспект проблем принципиально новых технологий, уже сегодня подскананных жизнью и практическим опытом. В ряде отраслей промышленности (энергетика, химическая, нефтехимическая, металлургическая, цементная и др.) на протяжении последних десятилетий развитие шло преимущественно путем повышения единичной мощности основного оборудования.

Во многих случаях этот рост приблизился к «потолку». Дальнейшее развитие в том же направлении становится или невозможным, или нецелесообразным. Выход заключается в коренном изменении технологии. Вместе с тем опыт показывает, что пока принципиально новая технология — редкая гостья производства. В масштабах страны ежегодно осваивается около трех тысяч новых машин, приборов, аппаратов и лишь около ста различных технологических процессов. Среди них львиная доля приходится на разработки по механизации и автоматизации производства и лишь единицами исчисляются принципиально новые химико-технологические процессы.

От чего же зависит возможность создания новой техники и какой представляется нам технология будущего? Здесь уместно сразу оговориться, что технологические открытия в современный век не могут быть следствием только рационализаторской и изобретательской активности, хотя эта активность имеет огромное политическое и экономическое значение, так как может способствовать существенному улучшению условий труда и повышению его производительности, а также усовершенствованию существующей технологии. Рождение же принципиально новой технологии специалисты связывают неразрывно с использованием достижений фундаментальных наук — физики, математики, механики, биологии, и прежде всего химии. Взаимосвязь и взаимопроникновение этих наук создают особенно благоприятные условия для рождения новых технологических идей. Эти условия лучше всего реализуются в университетах, особенно таких, выпускники которых наряду с фундаментальным получают и систематическое технологическое образование.

Особенно большой вклад вносит Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Там, где университетская подготовка сочетает понимание наиболее актуальных народнохозяйственных задач со знанием механизмов внедрения химических идей в технологию и умением оценивать их перспективность, способностью выделить самые ключевые точки в решаемой химико-технологической проблеме и сосредоточить на них усилия, достигается наибольший эффект.

Перейдем теперь к другому вопросу. Что отличает современное предприятие, производящее основные химические продукты? Внешние приметы, бросающиеся в глаза, — многообразие труб и аппаратов и малая численность обслуживающего персонала. Последнее является следствием широкого применения средств автоматизации для измерения параметров процесса, их регулирования и управления. Разумеется, что принцип регулирования зависит от способа осуществления процесса (дискретный или непрерывный). Чаще всего в химической промышленности предпочитают использовать непрерывные процессы, особенно когда необходимо перерабатывать большие количества жидкостей или газов. Достоинством непрерывного процесса является наиболее полное использование аппаратуры, сырья и энергии. Вместе с тем для

осуществления высокоселективных процессов с целью получения особо чистых целевых продуктов, особенно в электронной или микробиологической промышленности, предпочтительнее использовать периодические процессы.

Измеряемыми и регулируемыми параметрами чаще всего являются температура и давление, а также расходы сырья и данные, характеризующие промежуточные и конечные продукты (например, их химический состав, плотность, электрическая проводимость, pH растворов). Автоматический контроль за ходом химических процессов еще недостаточно совершенен, но уже созданы непрерывно работающие электрохимические и ионселективные детекторы, хроматографы, денсиметры и фотометры. Данные, полученные с помощью измерительной аппаратуры, передаются на контрольно-измерительный пульт. Дистанционное управление приборами, регуляторами и счетчиками может быть реализовано только после преобразования и усиления контрольных сигналов. Для этого в химической промышленности и по сей день широко используют пневматические устройства как наиболее дешевые и надежные в эксплуатации. Однако автоматическое управление производственными процессами лучше организовывать, используя электрические устройства, для которых можно легко изменять алгоритм регулирования, связывать друг с другом отдельные регулируемые контуры и создавать замкнутые схемы.

Следующим важным элементом автоматизации современного процесса является ЭВМ, которая перерабатывает информацию и выдает команду регулирующим исполнительным системам. Эффективность ЭВМ определяется в первую очередь ее быстродействием, т. е. числом операций, выполняемых в секунду. За последние 20 лет быстродействие ЭВМ возросло на много порядков, а к концу нынешнего века оно должно достигнуть миллиарда операций в 1 с. При этом запоминающее устройство одной такой машины будет располагать фантастической емкостью, на порядок превышающей объем информации, которая содержится в книгах крупнейших библиотек мира.

Электронно-вычислительные комплексы, используемые для наблюдения, управления и регулирования химико-технологических процессов, как уже отмечалось ранее, образуют автоматизированную систему управления технологическим процессом (сокращенно АСУТП).

Особенно широкое распространение АСУТП получили в нефтехимической промышленности (перегонка нефти, риформинг, процессы пиролиза и разделение газов), в синтезе аммиака, в производстве и переработке пластмасс и химических волокон. В мировой практике АСУТП внедрены также в производство ферментов, гербицидов, красителей, матанола, мочевины, серной кислоты.

Наиболее рациональный режим связи между ЭВМ и химико-технологическим процессом выглядит следующим образом. От датчиков, расположенных в реакторах, поступающая информация о температуре, давлении, концентрации и других параметрах через

соответствующую систему передается в машину. Постоянно изменяющиеся величины параметров посредством аналого-цифрового преобразователя превращаются в цифровой код, который ЭВМ перерабатывает по соответствующей программе. Итогом работы является сигнал об изменении или сохранении режима работы установки. Следует отметить, что, для того чтобы АСУТП выполняла возложенные на нее задачи, необходимо оптимизировать за-программированный процесс.

Сделать это исключительно сложно, учитывая, что многие химические процессы еще недостаточно формализуются. Например, математическое описание даже такого сравнительно простого процесса, каким является обогащение минеральных масел, состоит из 300—400 уравнений.

Спрашивается: насколько выгодно вместо обычной системы управления использовать АСУТП, учитывая огромные расходы на ее создание? Специалисты подсчитали, что использование ЭВМ в производстве становится эффективным, если число регулируемых контуров превышает 1000. В настоящее время нижний предел рентабельности АСУТП на крупных химических установках отвечает в производстве аммиака и этилена — 300 т в сутки, винилхлорида — 200 т в сутки, бутадиенстирольного каучука — 100 т в сутки.

Разумеется, что по мере усовершенствования технологии создания ЭВМ и их миниатюризации будет снижаться стоимость АСУТП. Кстати, возможность применения ЭВМ в химической технологии не исчерпывается автоматизированными системами управления. Грандиозные перспективы открываются в связи с развитием информатики и созданием автоматизированных информационных систем. Минули времена, когда источником информации для химиков служили личные контакты или сообщения, опубликованные в немногих научных журналах. В последнее время выпуск химической литературы ежегодно увеличивается на 8%, каждую минуту в мире публикуется по меньшей мере одна химическая работа, а общее число статей, включенных в американский реферативный журнал «Chemical Abstracts» за последнюю четверть века, превышает 10 миллионов. Чтобы эффективно использовать эту информацию, во многих странах созданы химические информационные системы, широко использующие ЭВМ для хранения и быстрого поиска необходимой химической информации. Первая такая система, организованная Американским химическим обществом 20 лет назад и хранящая сведения о 3,5 миллионах химических соединений, позволяет быстро получать информацию о любом участке структурной формулы химического соединения и определить по названию соединения его структурную формулу или наоборот.

В 1971 г. в социалистических странах было начато создание комплексной информационной системы по химии и химической технологии (ИНФОРМХИМ), в которой центральное место занимает автоматизированная подсистема, содержащая сведения о

свойствах, реакциях и областях применения огромного числа химических соединений и материалов. В запоминающее устройство ЭВМ ежегодно вводится информация из 2000 литературных источников. Действенность системы проверяется в выпусках сигнальной информации по 39 важнейшим направлениям химии и химической технологии.

Современные возможности использования ЭВМ в химии и химической технологии не исчерпываются ни системами АСУ, ни информационными системами. Вычислительная техника все шире проникает в химию, и некоторые авторитеты (например, лауреат Нобелевской премии Р. Малликен) считают, что уже наступило время, когда химики должны направляться не в лабораторию, а к вычислительным машинам. Возможно, что это мнение особенно привлекательно для тех, кто занимается квантовой химией, но уже сейчас есть немало энтузиастов, считающих, что информационные системы интеллектуальной поддержки могут оказаться исключительно полезными как в проверке новых научных гипотез, так и в разработке принципиально новых химико-технологических процессов. Именно поэтому диагностика, информатика и математическое моделирование рассматриваются как важнейшие разделы современной химической технологии наряду с макрокинетикой, теорией химических реакторов и химическим материаловедением.

- Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981.
 Продовольственная программа СССР на период до 1990 года и меры по ее реализации. Материалы майского Пленума ЦК КПСС 1982 г. М., 1982.
 Аскадский А. А., Матвеев Ю. М. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983.
 Брегер А. X. Радиационно-химическая технология, ее задачи и методы. М., 1979.
 Болдырев В. В., Ляхов Н. З., Чупахин А. П. Химия твердого тела. М., 1982.
 Биотехнология получения и трансформации топлива/Под ред. И. В. Березина. М., 1983.
 Вольфсон С. А. От колбы до реактора. М., 1983.
 Дмитриев И. С. Электрон глазами химика. Л., 1983.
 Добродомова Л. Ф. Роль партии в создании и развитии советской химической науки. М., 1974.
 Жаворонков Н. М. Химия, технология и научно-технический прогресс. М., 1982.
 Кафаров В. В. Кибернетика в химической технологии. М., 1984.
 Кафаров В. В. Принципы создания безотходных химических производств. М., 1982.
 Кочетков Н. К., Кондратьева Г. В. Тонкий органический синтез, его значение, особенности развития. М., 1984.
 Крапивина С. А. Плазмохимические технологические процессы. Л., 1981.
 Л. Ван Флек. Теоретическое и прикладное материаловедение. М., 1975.
 Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М., 1979.
 Поллер Э. Химия на пути в третье тысячелетие. М., 1982.
 Преобразование солнечной энергии. Сб. статей/Под ред. Н. Н. Семенова. Черноголовка, 1981.
 Препаративные методы в химии твердого тела/Под ред. Хагенмюллера. М., 1976.
 Розанцев Э. Г. Химия и продовольствие. М., 1984.
 Структура и свойства композиционных материалов. М., 1979.
 Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М., 1978.
 Химия окружающей среды/Под ред. Дж. О. М. Бокриси. М., 1982.
 Химия нашими глазами/Под ред. Я. И. Герасимова. М., 1981.
 Шишков Ю. В., Мировицкая Н. С. Международные аспекты продовольственной проблемы. М., 1983.
 Шпильрайн Э. Э., Малышенко С. П., Кулешов Г. Г. Введение в водородную энергетику. М., 1984.
 Энциклопедия неорганических материалов. Главная редакция Украинской советской энциклопедии. Киев, 1977.
 Ягодин Г. А., Третьякова Л. Г. Химическая технология и охрана окружающей среды. М., 1984.

Предисловие	3
Химизация — важнейшая тенденция развития народного хозяйства	5
Актуальные проблемы и направления химической науки	18
Химия и природные ресурсы	62
Химия и проблемы энергетики	76
Химия экстремальных воздействий	89
Успехи химии материалов (роль химии в создании новых материалов)	128
Химия на службе Продовольственной программы страны	171
Химия и проблемы защиты окружающей среды	186
Биологическая химия и медицина	193
Химия и химическая технология	209