

УДК 541.17

Об истории развития механохимии в Сибири

В. В. БОЛДЫРЕВ

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: Boldyrev@solid.nsk.su

Аннотация

Изложена история возникновения и развития механохимии в Сибири. Выделены три основных этапа: 1) первые работы по механохимии (Томский период, 1950–1951 гг.); 2) механохимия в Сибирском отделении АН СССР (1961–1990 гг.); 3) послеперестроечный период (1990–2001 гг.).

ВВЕДЕНИЕ.

НАЧАЛО РАБОТ ПО МЕХАНОХИМИИ В СИБИРИ

Говоря об истории развития механохимии в Сибири, важно понять, что явилось предпосылкой ее развития именно в этом регионе. Кроме того, следует учитывать, как она развивалась в России и Советском Союзе и каково было ее положение в мире.

В России, по-видимому, одной из первых работ была работа Ф. Флавицкого [1], наблюдавшего протекание твердофазных реакций при механической обработке порошков. Позднее эти работы были продолжены в Ленинградском университете с целью использования их в практике геологических партий для качественного анализа руд и минералов в полевых условиях [2, 3]. Одновременно с этими работами в СССР проводились исследования в области механохимии, касающиеся оборонных проблем, прежде всего природы чувствительности взрывчатых веществ к удару [4, 5].

В тридцатые и сороковые годы XX века в связи с большой ролью, которую стали играть полимеры в народном хозяйстве, появился интерес к механохимии высокомолекулярных соединений [6–8]. Знакомство с этими работами показывает, что в России и позднее в Советском Союзе всегда был интерес к исследованию механохимических процессов, а уровень проводимых исследований соответствовал мировым стандартам.

Что касается Сибири, то предпосылкой для начала и развития здесь механохимических исследований было существование сильной школы физиков-твёрдотельщиков, созданной В. Д. Кузнецовым, П. С. Тартаковским, А. А. Воробьевым, и работ в области реакционной способности твердых веществ, начатых на кафедре неорганической химии химического факультета Томского университета проф. А. П. Бунтиным. Будучи скорее педагогом, чем ученым, Александр Павлович Бунтин старался найти молодых способных студентов, предоставляя им самим – и это, я считаю, была его замечательная черта – находить “горячие точки” в химии твердого тела для дальнейшего исследования.

Первая работа по механохимии, которая появилась на кафедре А. П. Бунтина, и была, по сути дела, развитием задачи, которую преподаватель (автор этих строк) поставил студентам на практикуме по неорганическому синтезу [9, 10]. В известной мере она была выполнена под впечатлением от появившихся тогда работ П. М. Исакова – автора методики качественного анализа руд и минералов методом растирания, но, в отличие от П. М. Исакова, авторы работы стремились не только создать методику качественного анализа руд, основанную на использовании твердофазных реакций, инициируемых механическим воздействием, но и понять механизм протекания этих реакций.

Были проведены исследования, направленные на проверку господствовавшей в то время гипотезы о том, что твердофазные химические реакции при растирании смесей происходят в тонком слое адсорбированной на поверхности твердых частиц влаги и, таким образом, протекают в растворе. Но если реакции протекают в растворе, то должна быть корреляция между растворимостью и скоростью реакции. Экспериментальная проверка, проведенная на модельных реакциях различных солей свинца с иодидами щелочных металлов, показала, что корреляция если и существует, то не с растворимостью, а с энергией решетки соли свинца (или, как выяснилось позже, со свободным объемом в решетке, являющимся одним из факторов, определяющих подвижность ионов свинца в решетке), а это – признак твердофазного механизма реакции [11].

Эти исследования в Томске не были продолжены по разным причинам, главной из которых было то, что жизнь разбросала участников работы по разным местам страны и там, на новых местах, перед ними были поставлены совершенно другие задачи.

НАЧАЛО РАБОТ ПО МЕХАНОХИМИИ В СИБИРСКОМ ОТДЕЛЕНИИ АН СССР (1960–1975 гг.)

После организации Сибирского отделения Академии наук СССР работы по механохимии были начаты в Институте геологии и геофизики СО АН СССР группой тогда еще молодых ученых: В. И. Молчановым, Т. С. Юсуповым, Г. М. Гусевым [12, 13]. Стимулом для развития этих исследований послужило создание одним из сотрудников этого института – С. И. Голосовым экстрактора-измельчителя, представлявшего собой планетарную мельницу, весьма эффективную в работе и простую по конструкции и изготовлению. Наличие этой машины позволяло не только быстро готовить пробы для аналитических целей, как это вначале планировалось, но и провести несколько важных и интересных работ по гидрометаллургическому вскрытию различного рода минерального сырья (касситеритовый концентрат, бокситы и др.). Кроме того, делались попытки моделирования

природных процессов формирования полезных ископаемых, например нефти [12, 13].

Возможности, которые появились в Сибирском отделении после создания С. И. Голосовым экстрактора-измельчителя, не могли не вызвать интерес у химиков и, как это было принято тогда, стимулировали поиск возможностей совместной работы с геологами. Так, в Институте физико-химических основ переработки минерального сырья СО АН СССР А. Т. Логвиненко и М. А. Савинкиной были приняты поисковые исследования с целью использования машины Голосова в качестве активатора зол уноса при разработке технологии получения из этих зол эффективных вяжущих материалов. Возможность проведения механохимических исследований в Сибирском отделении способствовала возвращению интереса к ним и в лаборатории кинетики и механизма химических реакций в твердой фазе Института химической кинетики и горения СО АН СССР, сформированной в основном из переехавших в Новосибирский академгородок специалистов из Томска. В 1968 г. заведующим лабораторией проф. В. В. Болдыревым было принято решение об организации внутри лаборатории группы механохимии, руководить которой было поручено канд. хим. наук Е. Г. Аввакумову.

Определенную роль в принятии такого решения сыграло посещение В. В. Болдыревым Центрального института физической химии Академии наук ГДР, где под руководством одного из видных немецких физикохимиков проф. П. И. Тиссена уже проводились исследования в области теории механохимических процессов и возможности их применения в технологии [14].

Как это принято было нами тогда, требовалось разобраться в механизме механохимических процессов. Во-первых, надо было подтвердить или опровергнуть правильность существовавшего в то время объяснения механохимических процессов как простого следствия выделения джоулевого тепла при механическом воздействии на твердое тело. Следовало также выяснить, правилен ли широко использовавшийся в то время постулат о том, что механическая активация твердых веществ есть следствие происходящего при механической обработке измельчения, т. е.

изменения соотношения между поверхностью и объемом, и что наблюдаемое в ходе механической активации увеличение реакционной способности – результат, как тогда говорили, “сверхтонкого измельчения”.

Выбрав в качестве модельной системы механохимическое разложение нитратов, мы сопоставили ряды устойчивости нитратов щелочных металлов к нагреванию, механическому воздействию и радиолизу. Основная идея этого сопоставления заключалась в следующем. Если ряды устойчивости к термическому и механическому воздействию совпадут, то “тепловая теория” верна, если нет, то механизм химических реакций при механическом воздействии отличается от термического. Отсутствие корреляции между рядами термической и механической стабильности, обнаруженное нами экспериментально при самых различных способах механического воздействия, заставило поставить под сомнение справедливость и универсальность “тепловой теории” [15, 16]. Этот вывод был подкреплен нашими последующими экспериментами, в которых было показано, что и состав продуктов, и чувствительность к действию каталитических добавок при механолизе и термолизе также различны [17]. Наконец, экспериментами, проведенными Ф. Х. Уракаевым совместно с физиками Ленинградского физико-технического института им. А. Ф. Иоффе, было показано, что состав продуктов, образующихся при раскалывании монокристаллов нитрата калия непосредственно в ионном источнике времяпролетного масс-спектрометра, отличается от состава продуктов, образующихся при термическом разложении нитрата, и это отличие тем больше, чем больше скорость движения трещины [18, 19].

В это же время была предложена кинетическая модель процессов, происходящих в аппаратах, предназначенных для механической активации, учитывающая особенности импульсного характера механического воздействия, и появилась гипотеза о возможности проведения гидротермальных процессов не в автоклавах, как обычно, а в условиях, существующих в механических активаторах [20].

В Институте геологии и геофизики в эти же годы была выполнена интересная и, на мой взгляд, важная работа по применению

диаграммы Пурбэ к процессам механического выщелачивания минерального сырья.

Результаты исследований публиковались в трудах Института геологии и геофизики СО АН СССР, академических изданиях, таких как “Доклады Академии наук СССР”, “Кинетика и катализ”, а в 1971 г. появился обзор “Механохимия неорганических веществ” в журнале “Успехи химии” [21]. Несколько наших статей, отражающих в основном начавшееся в это время содружество с немецкими учеными, появились и за рубежом, большей частью в журналах, публикуемых на немецком языке, и в главах книги “Festkörperchemie”, изданной в 1973 г. в Лейпциге [22].

В 1969 г. делегация сибирских механохимиков приняла участие во Всесоюзной конференции по механоэмиссии и механохимии (г. Фрунзе) [23]. Нас стали замечать и в нашей стране, и за границей. Так, один из видных специалистов того времени в области химии процессов, происходящих при разрушении твердых веществ, профессор П. Г. Фокс писал в своем обзоре [24]: “Начиная с самых ранних работ интерес к этой области науки (имеется в виду механохимия) всегда был отрывочным, особенно на Западе, где было сделано в этой области очень мало, кроме одного направления – инициирования механическим воздействием взрыва взрывчатых веществ, интерес к которому стимулировался последней мировой войной. Существенным исключением на этом фоне предстают две научные школы. Одна в Советском Союзе, результаты работы которой по использованию механохимии в таких технологических процессах, как выщелачивание руд, разложение и синтез, катализ и переработка минерального сырья, изложены в обзоре Болдырева и Аввакумова. Другая в ГДР, руководимая проф. П. Тиссенем, работам которой посвящен обзор...”.

Параллельно исследованиям в области теоретической механохимии были сделаны попытки использовать механохимию и механическую активацию для решения прикладных проблем. Так, в совместной работе сотрудников Института химической кинетики и геофизики СО АН СССР и Института геологии и геофизики СО АН СССР, выполнявшейся для Новосибирского завода редких металлов Ми-

нистерства цветной металлургии в 1969 г., было показано, что применение механической активации позволяет существенно сократить время вскрытия ванадийсодержащего сырья (с трех последовательных четырехчасовых операций до 30 мин) и обойтись гораздо меньшим количеством вскрывающего реагента. Для авиационного завода им. Чкалова механохимиками ИХКиГ была разработана методика получения металлических покрытий путем проведения первой стадии процесса Монда в режиме механической активации.

Работы, проводимые в Сибирском отделении Академии наук СССР, заинтересовали Министерство цветной металлургии СССР. На коллегии Минцветмета было поручено институтам министерства использовать опыт ученых Сибирского отделения АН СССР в интересах отрасли, а Госкомитетом по науке и технике было принято решение о дополнительном целевом финансировании Сибирского отделения для обеспечения совместных работ трех институтов Сибирского отделения: Института химической кинетики и горения, Института геологии и геофизики и Института физико-химических основ переработки минерального сырья в области механохимии и механической активации. Внутри Сибирского отделения эта работа координировалась межинститутским научным семинаром.

Значение этого семинара трудно переоценить. Он объединил нас и познакомил каждого из нас с тем, что делается в соседнем институте. Кроме того, благодаря принятой при его организации системе проведения семинара, никто не был главным или, как теперь называют, “головным”. Даже место его проведения не было закреплено за каким-то одним институтом, что позволило легче устанавливать контакты, организовывать коллектив механохимиков.

Внутри академии наше появление было встречено некоторыми видными учеными со скепсисом. И здесь нам очень помогла поддержка академика А. А. Трофимука, который с большим интересом отнесся к тому, что мы делаем, и даже, как мне кажется, заразился нашим энтузиазмом. Во всяком случае без его поддержки при обсуждении этих вопросов на президиуме Сибирского отделения нам при-

ходилось бы трудно. Позднее нам помог и поддержал нас академик Г. И. Марчук.

Важным для нас событием была постановка вопроса о направлении наших исследований Научным советом Академии наук СССР по коллоидной химии и химической механике под председательством академика П. А. Ребиндера. Совет одобрил направление наших исследований и рекомендовал их усилить. Признание нас в Академии наук СССР было хотя и последним по счету, но для нас чрезвычайно важным, поскольку сняло остатки сомнений у руководства Сибирского отделения в том, что то, что мы делаем, действительно является наукой.

Нами была проведена первая Всесоюзная конференция по механохимии.

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В СИБИРСКОМ ОТДЕЛЕНИИ

В 1975 г. лаборатория кинетики химических реакций в твердой фазе была переведена из Института химической кинетики и горения СО АН СССР в Институт физико-химических основ переработки минерального сырья СО АН СССР, а заведующий лабораторией проф. В. В. Болдырев был вначале назначен заместителем директора по научной работе, а затем стал директором института. Переход был начат при М. А. Лаврентьеве, а закончен при сменившем его на посту председателя Сибирского отделения Г. И. Марчуке. Они оба и курировавший тогда химические науки Г. К. Боресков ставили перед новым директором задачу на будущее: доля фундаментальных исследований в тематике института должна быть значительно увеличена, как это и должно быть в академическом институте, а сама тематика монопрофилирована.

В качестве основы для монопрофилизации для меня как для специалиста было естественно выбрать химию твердого тела. Кроме того, это направление уже тогда считалось основой многих прикладных исследований, проводимых в институте (технология получения новых строительных материалов, начальные стадии переработки минерального сырья,

осаждение металлов из растворов). Из той тематики, которая вместе с нами перешла в ИФХИМС (топохимические реакции, катализ процессов горения смесевых топлив и механохимические процессы), в качестве стержня, вокруг которого предстояло осуществлять процесс объединения тематики института, было решено выбрать механохимию, поскольку в этом случае можно было рассчитывать на безболезненное переключение на эту тематику нескольких существовавших в ИФХИМС лабораторий.

Так, в общем, и произошло. В лаборатории солей были начаты исследования по бескислотному механохимическому методу получения фосфорных удобрений из апатитов и фосфоритов [25], в лаборатории редких щелочных металлов – по применению механической активации для вскрытия литийсодержащих руд [26] и приготовлению селективных сорбентов для извлечения лития из природных высокоминерализованных вод [27], в лаборатории вяжущих – по получению строительных материалов из активированных механических отходов [28], а в лаборатории физических методов исследования были получены первые механические сплавы [29] и начато исследование структурных изменений в ферритах-шпинелях [30].

В это время были проведены следующие исследования, принесшие затем известность сибирской школе механохимии: обнаружение инверсии заполнения окта- и тетра-пустот при механическом активировании ферритов-шпинелей [31–33], формирование активных центров процессов растворения на кристаллах фторида натрия [34, 35], получение икосаэдрических структур методом механической активации [36, 37], механохимическое активирование гидраргиллита [38], интенсификация гидрирования металлов и сплавов [39–41], механохимический синтез сложных оксидов из простых [42–44], изменение поведения электрохимических электродов в результате механической активации [45]. Впервые была проведена оценка скачка температуры и давления в механических активаторах [46].

Механохимические исследования в этот период проводились и в других институтах Сибирского отделения. В Институте геологии и геофизики были получены интересные и

важные результаты по интенсификации обогащения оксидных и сульфидных руд [47–51], в Институте горного дела – по бактериальному выщелачиванию сульфидных руд цветных металлов [52, 53], в Институте неорганической химии – по механохимическому синтезу боргидридов [54, 55]. В эти годы были начаты работы по применению механической активации для приготовления катализаторов и модифицирования подложек для их нанесения [56–58]. Получила дальнейшее развитие кинетическая модель процессов, происходящих в механическом активаторе, основанная на учете импульсного характера воздействия [59].

Из работ прикладного характера, выполненных в это время, можно назвать технологию вскрытия вольфрамового сырья, внедренную на Чирчикском комбинате, – результат содружества сибирских ученых, института Гидроцветмет и Московского института стали и сплавов; разработку бескислотного метода получения удобрений из фосфорных руд совместно с Институтом химизации сельского хозяйства ВАСХНИЛ; разработку способа получения катализатора никель-Реннея совместно с Институтом химии Казахской академии наук; разработку метода получения амальгамы для детской стоматологии, внедренного в производство на Никопольском комбинате на Украине; технологию получения сорбента на основе гидраргиллита для селективного извлечения лития из подземных термальных вод. Были испытаны в производственных условиях строительные материалы, полученные из механически активированных зол уноса тепловых электростанций.

Вместе с увеличением числа научных учреждений Сибирского отделения Академии наук, в которых стали проводиться исследования, так или иначе связанные с механохимией, усилились и укрепились связи со специалистами, занимающимися механохимией как в Советском Союзе, так и за рубежом. Появились совместные работы с учеными из Института химической физики (г. Москва), Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе, Белгородского витаминного завода, Красноярского политехнического института. Установились деловые контакты с Таллинским СКТБ “Дезинтегратор”, Ивановским химико-технологическим институтом, Дальневосточ-

ным политехническим институтом, Институтом химии Таджикской академии наук.

Ученые Сибирского отделения становятся непременными участниками симпозиумов по механоэмиссии и механохимии, проводимых Академией наук СССР, а также появившихся в эти годы механохимических секций на совещаниях по реакционной способности твердых тел и химии твердого тела. Появились новые международные связи. Из них прежде всего надо отметить сложившиеся отношения и совместные работы с Институтом геотехники Словацкой академии наук (проф. К. Ткачева), а также контакты с химиками из Института обогащения во Фрейберге и с японскими исследователями в этой области (проф. Джимбо, проф. Сенна). Наши ученые – активные участники конгрессов по порошковой технологии в Нюрнберге и Киото, симпозиумов по механохимии и механоэмиссии в Берлине, секции по механохимии на Международном симпозиуме “Реакционная способность твердых тел” в Дижоне, TATRAMAN’е, организуемом Словацкой академией наук.

В свою очередь в Новосибирске организуются несколько Всесоюзных совещаний, на которых рассматриваются вопросы механохимии, и, по инициативе сибирских ученых, совещания по применению механохимии в неорганическом синтезе в Душанбе (1988 г.) и Владивостоке (1990 г.).

С 1986 г. организованы и проводятся советско-японские и японо-советские семинары, посвященные механохимии. Два из них были проведены в СССР (Новосибирск, Иркутск) и два в Японии (Токио и Нагойя).

В 1988 г. на конференции в Ломницах (TATRAMAN) было принято решение о создании Международной ассоциации. Президентом ассоциации был избран автор этих строк, вице-президентом – проф. Сенна (Япония), а ученым секретарем проф. К. Ткачева (Словакия). Через полтора года Международная механохимическая ассоциация была принята в состав организаций, находящихся под эгидой IUPAC – Международного союза по чистой и прикладной химии.

Под эгидой этой ассоциации были организованы Международные конференции по механохимии (INCOME), в организации и проведении которых сибирские ученые приняли

самое активное участие. А в Советском Союзе при Государственном комитете по науке и технике Совета Министров СССР была создана комиссия, в задачу которой входила координация исследовательских работ по созданию механохимических активаторов и технологических процессов, базирующихся на использовании механохимии. Особенностью этого периода развития механохимических исследований в Сибири является появление большого числа публикаций, авторами которых являлись сибирские ученые. Большая их часть была опубликована в “Известиях Сибирского отделения”, а также в таких журналах, как “Доклады Академии наук”, “Журнал физической химии”, и в зарубежной периодической печати. Появились монографии, посвященные механохимии и написанные сибирскими учеными: Аввакумовым [60], Молчановым и Юсуповым [47], Болдыревым [61], Кулебакиным [49].

К этому времени сотрудниками институтов Сибирского отделения получены свыше ста авторских свидетельств и патентов на изобретения, связанных с использованием механохимии для решения прикладных проблем.

В этот период развития механохимии в Сибирском отделении резко увеличивается число работ по конструированию и изготовлению новых механических активаторов. Были созданы новые, более совершенные по сравнению с экстрактором-измельчителем активаторы с водяным охлаждением и, что очень важно, первые машины, которые могли бы быть использованы в промышленности для малотоннажных производств. В Институте химии твердого тела и переработки минерального сырья удалось собрать коллекцию механических активаторов различных типов, которая является пока единственной в России и по разнообразию (здесь имеются почти все машины, которые используются в мире для механической активации), и по возможностям (от активаторов, рассчитанных на граммы, до полутонных машин).

ПОСЛЕПЕРЕСТРОЕЧНЫЙ ПЕРИОД (1990–2001 гг.)

Шок в стране, вызванный послеперестроечным экономическим кризисом, и переход

от социализма к капитализму не могли не сказаться на проводимых в Сибирском отделении научных исследованиях. Это отразилось и на исследованиях в области механохимии. Резкое сокращение бюджетного финансирования, необходимость искать какие-то дополнительные источники, трудности в обеспечении материалами, реактивами и оборудованием, потеря возможности использовать Опытный завод Сибирского отделения для изготовления опытных образцов машин, предназначенных для активации, изменение отношения к науке и ученым – все это заставило искать пути адаптации к новым условиям и критически пересмотреть результаты, полученные в прошлом.

Прежде всего произошло сокращение работ, относящихся к фундаментальным проблемам механохимии. Вместе с тем были начаты работы по исследованию влияния гидростатического давления и давления, сопровождаемого сдвигом, на физические и химические свойства кристаллов – то, что надо было сделать давно, поскольку без результатов этих исследований невозможно понять, что происходит в такой сложной системе, как аппарат для проведения механической активации [62–65].

Число объектов исследований, которыми были раньше в основном неорганические системы, пополнилось молекулярными кристаллами, главным образом имеющими отношение к фармации и малотоннажному органическому синтезу [66–73].

В области неорганического синтеза возникло новое научное направление – мягкий неорганический синтез [74, 75], и были реанимированы исследования, основанные на гипотезе о возможности гидротермального синтеза в условиях существующих механических активаторов [20, 76, 77].

Существенно расширились направления, связанные с использованием механохимии при приготовлении высокоактивных катализаторов [78–81] и механохимической активации в органическом синтезе [82, 83]. Проведены исследования по получению карбида вольфрама непосредственно в металлической матрице, синтезу силицида железа с аномально высокой концентрацией допантов [84, 85]. Определенные успехи достигнуты в области компьютер-

ного моделирования процессов, происходящих при деформировании твердых тел [86]. Начаты исследования по механохимическому инициированию процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [87].

Аспирант В. Шепеляк (Словацкая академия наук) в 1995 г. успешно защитил кандидатскую диссертацию [88].

С 1994 г. ГПНТБ Сибирского отделения издает библиографию по механохимии и механической активации.

Из прикладных исследований можно отметить важные результаты в области применения механохимии в фармацевтической химии, закончившиеся получением солубилизованных форм аспирина и созданием технологии получения аспината, получение высокоактивных катализаторов гидрирования и очистки выхлопных газов, новых сортов функциональной керамики, начиная от материалов для термоэлементов и кончая сенсорными устройствами для газового анализа, получение косметики, а также применение механохимии при добыче золота на одном из рудников Тувы. В 1996–1997 гг. в Монголии была запущена опытная установка по получению фосфорных удобрений. В 1997 г. в Новосибирске прошла международная конференция по механохимии и механическому сплавлению INCOME-2.

Общей особенностью проведения прикладных работ стало стремление заняться малотоннажными дорогами процессами вместо совершенствования многотоннажных производств (таких как производство строительных материалов, металлургия и химическая промышленность), как это было в начале нашего пути.

Продолжалось совершенствование машин, предназначенных для проведения механической активации. В дополнение к планетарным мельницам были сконструированы вибромельницы с большой амплитудой колебаний барабана и осуществлены попытки сделать барабан мельницы трехсекционным так, чтобы операции измельчения, смешения и химический процесс были бы совмещены.

Несмотря на трудности послеперестроечного периода интерес к механохимии и механической активации возрос. В программе “Интеграция”, объединяющей механохимические исследования, проводимые в Сибирском от-

делении, кроме Института химии твердого тела и механохимии принимают участие Новосибирские институты: катализа, органической химии, неорганической химии, геологии и геофизики, а также Институт химии нефти (Томск), Институт угля (Кемерово), Институт химии и химической технологии (Красноярск) и Институт неметаллических материалов (Якутск). Часть проекта “Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии”, осуществляемого Научно-образовательным центром под тем же названием при Новосибирском государственном университете, поддерживаемым в рамках российско-американской программы “Фундаментальные исследования и высшее образование”, также посвящена исследованию механохимических процессов как основы “сухих” экологически чистых технологических процессов.

Что касается наших связей, то по-прежнему мы поддерживаем контакт с Институтом химической физики и Институтом общей неорганической химии (г. Москва), Физико-техническим институтом им. А. Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург), Институтом физики металлов (г. Екатеринбург), Российским химико-технологическим университетом им. Д. И. Менделеева, Красноярским политехническим институтом, Ижевским физико-техническим институтом.

В 1993 г. сотрудники Института химии твердого тела и механохимии Е. Г. Аввакумов, В. В. Болдырев, Е. Ю. Иванов, Ю. Т. Павлюхин удостоены Государственной премии РФ.

Зарубежные связи изменились. У нас сохранились контакты с японскими коллегами (Кейо университет в Иокогаме, Институт проблем материаловедения в Сендае), американскими учеными университета штата Мериленд в Балтиморе и фирмы “Тосох”, а также южно-корейским Центром материаловедения в Сеуле.

Несколько слов о путях развития механохимии в Сибири. Свой взгляд на развитие механохимии вообще я уже изложил в [89]. Думаю, что все сказанное относится и к Сибири, несмотря на те трудности, которые нам сегодня приходится переживать. Коротко все сводится к следующему. Период накопления первичных экспериментальных данных завершен. Теперь прогресс дальнейших

исследований следует ожидать только в том случае, если мы научимся управлять процессами механической активации и механохимического синтеза, а для этого необходимо знать механизм. Для того, чтобы знать механизм, необходимо развивать фундаментальные исследования в области механического воздействия на реакционную способность твердых тел в зависимости от характера механического воздействия (время воздействия, соотношение между давлением и сдвигом, температура, окружающая среда), химического состава и строения твердого тела.

В связи с этим предстоит по-новому взглянуть и на проблему конструирования и изготовления аппаратов для проведения механической активации. До сих пор для этой цели использовались машины, предназначенные для измельчения, – мельницы. Но главное назначение мельниц – получить как можно большую удельную поверхность при как можно меньших затратах энергии – существенным образом отличается от тех задач, которые ставятся при проведении механической активации, – накопить в твердом теле максимальное число нарушений и дефектов за счет подведенной в ходе обработки энергии. Поэтому необходимо создание специальных машин и механизмов, которые прямо служили бы поставленной цели и в которых нашли бы максимальное использование результаты фундаментальных исследований в механохимии.

Серьезной и важной задачей является обучение специалистов. Пока для этой цели приходится переучивать специалистов других смежных специальностей. Однако, по моему мнению, пришло время вводить преподавание механохимии в вузах, хотя бы для начала в виде спецкурсов.

И, наконец, проблема комплексного подхода к постановке исследований и использованию полученных результатов. Примером потерь при неучете этого могут служить наши собственные работы. Так, получив интересные и важные результаты по инверсии катионного распределения в ферритах-шпинелях в ходе их механической активации, мы не позаботились о том, чтобы наряду с детальным изучением физических свойств активированных ферритов организовать комплексное изучение их химических свойств, хотя

особый характер их активности был нам известен. В результате весьма важные данные о способности ферритов-шпинелей усиливать после механической активации поглощение сернистого водорода из промышленных газов были получены немецкими учеными, использовавшими наши наработки.

Подводя итог обзору, в котором я хотел показать, как из скромной студенческой работы, выполненной на кафедре неорганической химии Томского государственного университета, родилась, окрепла и получила развитие механохимия в Сибири, хотелось бы подчеркнуть, что работы сибирских механохимиков оказали большое влияние на развитие и положение этой науки как в нашей стране, так и за ее пределами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ф. М. Флавицкий, *Журн. русск. физ.-хим. о-ва*, 34 (1902) 8.
- 2 П. М. Исаков, *Научн. бюлл. Ленинград. ун-та*, 21 (1948) 3.
- 3 П. М. Исаков, *Качественный анализ руд и минералов методом растирания*, Госгеолтехиздат, Москва-Ленинград, 1953.
- 4 Сборник статей по теории взрывчатых веществ, Под ред. Ю. Б. Харитона, Оборонгиз, Москва, 1940, с. 177–200.
- 5 В. А. Сухих, Ю. Б. Харитон, *Вопросы теории взрывчатых веществ*, Изд-во АН СССР, Москва, 1947, с. 109–156.
- 6 В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, *Краткие очерки по физикохимии полимеров*, Химия, Москва, 1967.
- 7 Н. К. Барамбойм, *Успехи химии*, 28, 7 (1959) 877.
- 8 П. Ю. Бутягин, *Высокомолекуляр. соединения*, 1, 6 (1959) 865; Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. И. Каргин, Там же, 1 (1959) 1713.
- 9 В. В. Болдырев, Г. В. Сакович, Л. К. Яковлев, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 3 (1953) 31.
- 10 В. В. Болдырев, Г. В. Сакович, Л. К. Яковлев, *Ученые записки Томск. ун-та*, 29 (1959) 30.
- 11 В. В. Болдырев, Ю. Е. Еремеева, Там же, 29 (1959) 27.
- 12 Физико-химические явления при сверхтонком измельчении: Сб. тр. Ин-та геологии и геофизики, Под ред. В. М. Кларовского, В. И. Молчанова, Наука, Новосибирск, 1966, с. 1–134.
- 13 Механохимические явления при сверхтонком измельчении: Сб. тр., Под ред. В. М. Кларовского, В. И. Молчанова, изд. Ин-та геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск, 1971.
- 14 Р. А. Thiessen, K. Meyer, G. Heinicke, *Grundlagen der Triebochemie*, Akad. Vlg., Berlin, 1967, s. 1–194.
- 15 В. В. Болдырев, Е. Зарко, А. А. Дерибас, *Химия высоких энергий*, 1 (1967) 177.
- 16 V. V. Boldyrev, E. G. Avvakumov, H. Harenz, G. Herinck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 393 (1972) 152.
- 17 В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, А. А. Гусев, *Докл. АН СССР*, 184 (1969) 119.
- 18 В. В. Болдырев, В. Р. Регель, Ф. Х. Уракаев, О. Ф. Поздняков, Там же, 221 (1975) 634.
- 19 Ф. Х. Уракаев, В. В. Болдырев, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, *Кинетика и катализ*, 18 (1977) 350.
- 20 В. В. Болдырев, Там же, 13 (1972) 1411.
- 21 В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, *Успехи химии*, 40 (1971) 1835.
- 22 V. Boldyrev, K. Meyer, *Festkörperchemie, Beiträge aus Forschung und Praxis*, Vlg. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.
- 23 Механоэмиссия и механохимия твердых тел: Сб. статей, Под ред. Б. В. Дерягина, Илим, Фрунзе, 1974, с. 43–49, 208–261, 266–268.
- 24 P. G. Fox, *J. Mater. Sci.*, 10 (1975) 340.
- 25 В. В. Болдырев, А. С. Колосов, М. В. Чайкина, Е. Г. Аввакумов, *Докл. АН СССР*, 233, 5 (1977) 892.
- 26 А. С. Бергер, В. В. Болдырев, Н. П. Коцупало и др., Там же, 240 (1978) 851.
- 27 А. П. Немудрый, В. П. Исупов, Н. П. Коцупало и др., *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 4 (1984) 28.
- 28 М. А. Савинкина, А. Т. Логвиненко, Там же, 6 (1974) 141.
- 29 Ю. Т. Павлюхин, Ю. Г. Манзанов, Е. Г. Аввакумов, В. В. Болдырев, Там же, 6 (1981) 84.
- 30 Ю. Т. Павлюхин, Я. Я. Медиков, В. В. Болдырев, *Докл. АН СССР*, 266 (1982) 1420.
- 31 Y. T. Pavlukhin, Ya. Ya. Medikov, V. V. Boldyrev, *Mater. Res. Bull.*, 18 (1983) 1317.
- 32 Y. T. Pavlukhin, Ya. Ya. Medikov, V. V. Boldyrev, *J. Solid State Chem.*, 53 (1984) 155.
- 33 Y. T. Pavlukhin, V. V. Boldyrev, *Rev. Solid State Sci.*, 2, 4 (1988) 603.
- 34 А. Ф. Еремин, Е. Л. Гольдберг, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 6 (1985) 3.
- 35 Е. Л. Гольдберг, А. Н. Рыков, А. Ф. Еремин, Там же, 6 (1985) 7.
- 36 E. Yu. Ivanov, I. G. Konstanchuk, V. V. Bokhonov, V. V. Boldyrev, *Reactivity of Solids*, 7 (1989) 167.
- 37 Е. Ю. Иванов, И. Г. Констанчук, Б. Б. Бохонов, В. В. Болдырев, *Докл. АН СССР*, 304 (1989) 653.
- 38 А. П. Немудрый, В. П. Исупов, Н. П. Коцупало, В. В. Болдырев, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 15 (1984) 28.
- 39 E. Ivanov, I. Konstanchuk, A. Stepanov, V. V. Boldyrev, *J. Less-Common Metals*, 131 (1987) 25.
- 40 M. Y. Song, E. Ivanov, P. Darriet *et al.*, *Ibid.*, 131 (1987) 71.
- 41 I. G. Konstanchuk, E. Yu. Ivanov, M. Perat *et al.*, *Ibid.*, 131 (1987) 181.
- 42 Ф. Х. Уракаев, Е. Г. Аввакумов, Ю. Чумаченко, В. В. Болдырев, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 5 (1985) 59.
- 43 Л. В. Копылов, Е. Г. Аввакумов, Ф. Х. Уракаев, Там же, 4 (1979) 45.
- 44 Ф. Х. Уракаев, Там же, 3 (1978) 5.
- 45 В. И. Варенцова, В. К. Варенцов, В. В. Болдырев, *Докл. АН СССР*, 258 (1981) 639.
- 46 В. В. Болдырев, В. В. Александров, В. И. Смирнов и др., Там же, 317, 3 (1991) 663.
- 47 В. В. Молчанов, Т. С. Юсупов, *Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов*, Недра, Москва, 1981, с. 1–152.
- 48 Е. С. Лаптева, Т. Юсупов, А. С. Бергер, *Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе*

- механической активации, Наука, Новосибирск, 1981, с. 1–85.
- 49 В. Г. Кулебакин, Превращения сульфидов при активировании, Наука, Новосибирск, 1983, с. 1–207.
- 50 О. Г. Селезнева, В. И. Молчанов, Б. М. Рейнгольд, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 9 (1979) 73.
- 51 С. И. Голосов, Т. С. Юсупов, Г. М. Гусев, В. И. Молчанов, *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*, 4 (1972) 104.
- 52 В. Г. Кулебакин, Бактериальное выщелачивание сульфидных минералов, Наука, Новосибирск, 1978, с. 1–257.
- 53 Г. Р. Бочкарев, В. Г. Кулебакин, В. И. Ростовцев, *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*, 2 (1982) 90.
- 54 В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Н. И. Горбачева, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 5 (1983) 79.
- 55 К. Г. Мякишев, В. В. Волков, Там же, 5 (1977) 111.
- 56 Л. А. Исупова, В. Ю. Александров, В. В. Поповский, В. А. Садыков, Там же, 1 (1989) 39.
- 57 С. М. Парамзин, Б. И. Золотовский, О. П. Криворучко, Там же, 1 (1989) 39.
- 58 Е. Г. Аввакумов, В. В. Молчанов, Р. А. Буянов, В. В. Болдырев, *Докл. АН СССР*, 306 (1989) 367.
- 59 Н. З. Ляхов, В. В. Болдырев, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 5 (1982) 3.
- 60 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1979.
- 61 В. В. Болдырев, Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Наука, Новосибирск, 1983, с. 1–64.
- 62 Е. V. Boldyreva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Incl. Non-Lin. Optics*, 242 (1994) 17.
- 63 Е. V. Boldyreva, Т. P. Shakhtshneider, M. Vasilchenko et al., *Acta Cryst.*, B56 (2000) 299.
- 64 V. Boldyrev, *Solid State Ionics*, 63–65 (1993) 537.
- 65 V. Boldyrev, *Mater. Sci. Forum*, 269–272 (1998) 227.
- 66 V. Boldyrev, Proc. of the fourth Japan-Russia Symp. on Mechanochemistry, Publ. by Japan. Soc. Powder Techn., Nagoya, 1992, p. 1–21.
- 67 Т. Shakhtshneider, V. Boldyrev, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 19, 16 (1993) 2055.
- 68 В. П. Чуев, Л. А. Лягина, Е. Ю. Иванов, В. В. Болдырев, *Докл. АН СССР*, 307 (1989) 1429.
- 69 А. В. Душкин, З. Ю. Рыкова, В. В. Болдырев и др., Пат. 2099058 Россия, 1997.
- 70 А. В. Душкин, Е. В. Наговицина, В. В. Болдырев, А. Г. Друганов, *Сиб. хим. журн.*, 5 (1991) 75.
- 71 А. V. Dushkin, Z. U. Rykova, Т. P. Shakhtshneider, V. V. Boldyrev, *Intern. J. Mechanochem. and Mech. Alloying*, 1, 1 (1994) 48.
- 72 Т. P. Shakhtshneider, M. A. Vasilchenko, A. A. Politov, V. V. Boldyrev, *Intern. J. Pharmaceutics*, 130 (1996) 25.
- 73 Т. P. Shakhtshneider, V. V. Boldyrev, in E. Boldyreva and V. Boldyrev (Eds.), *Reactivity of Molecular Solids*, J. Wiley and Sons, Chichester, 1999, p. 271–312.
- 74 E. G. Avvakumov, E. T. Devyatkina, N. V. Kosova, *J. Solid State Chem.*, 113 (1994) 379.
- 75 E. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova, *Soft Mechanochemical Synthesis: a Basis for New Chemical Technologies*, Kluwer Acad. Publ., Boston, 2001.
- 76 V. V. Boldyrev, A. Kh. Khabibulin, N. V. Kosova, E. G. Avvakumov, *J. Mater. Synth. Proc.*, 4 (1996) 377.
- 77 N. V. Kosova, A. Kh. Khabibulin, V. V. Boldyrev, E. G. Avvakumov, *Solid State Ionics*, 101–103 (1997) 53.
- 78 В. Молчанов, Р. Буянов, *Успехи химии*, 69, 5 (2000) 476.
- 79 Р. Буянов, Б. Золотовский, В. Молчанов, *Сиб. хим. журн.*, 2 (1992) 5.
- 80 V. A. Sadykov, L. A. Isupova, S. F. Tikhov, O. N. Kimkhal, *Mater. Res. Soc. Symp.*, 368 (1995) 293.
- 81 A. Fasmán, S. Mikhailenko, O. Kalinina et al., in B. Delmon (Ed.), *Scientific Bases for the Preparation of Catalysts: 5th Intern. Symp.*, Louvain la Neuve, 1990, p. 10–21.
- 82 А. В. Душкин, Л. М. Карнатовская, Е. Н. Чабуева и др., *Докл. АН*, 371, 5 (2000) 632.
- 83 А. V. Dushkin, L. M. Karnatovskaya, E. N. Chabueva et al., *Synthetic Communications*, 31(7) (2001) 71.
- 84 Yu. V. Baikalova, O. I. Lomovsky, *J. Alloys and Compounds*, 297 (2000) 87.
- 85 E. Belyaev, S. Mamylov, O. Lomovsky, *J. Mater. Sci.*, 35 (2000) 2029.
- 86 I. I. Gainutdinov, Yu. T. Pavlukhin, V. V. Boldyrev, *J. Alloys and Compounds*, 234 (1996) 101.
- 87 Ф. Х. Уракаев, В. С. Шевченко, В. В. Болдырев, *Докл. АН*, 377, 1 (2001) 69.
- 88 V. Šepelák, Thermal Stability and Reactivity of Mechanically Activated Zinc Ferrite: Ph. D. Thesis, Inst. of Solid State Chemistry, Novosibirsk, 1995.
- 89 V. V. Boldyrev, K. Tkáčová, *J. Mater. Synth. Proc.*, 8, 3/4 (2000) 121.