

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXIV**

**№ 12**

Москва  
2020

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

Рецензент:  
Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXIV,  
У78 № 12 (235). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 68 с.

В сборнике "Успехи в химии и химической технологии" опубликованы статьи по актуальным вопросам в области химической технологии новых материалов в рамках МКХТ-2020.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на Международном семинаре «Новые материалы и химические технологии».

Сборник находится в открытом доступе, научные статьи включены в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) на платформе Elibrary.ru.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

## Содержание

Абдрахманов А.Р., Щербакова Е.А., Богатов Н.А., Савина А.С. ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СКОРОСТЬ ДЕКОЛОРИЗАЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ТИОСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ.....	6
Щербакова Е.А., Богатов Н.А., Савина А.С., Абдрахманов А.Р. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА НА ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНУЮ РЕАКЦИЮ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ .....	9
Богатов Н.А., Савина А.С., Зоткин А.П., Халаджан Е.А. ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ АКСИАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ НА БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЙОДИНОЛ .....	12
Онисифору П., Ахмедова Л.С., Седрик Д.Л.И., Касаткин Е.М., Чередниченко А.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ.....	15
Муштаков А.Г., Савченко А.С., Супина А.Д., Костылева А.И., Маркова Е.Б. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С GD-ИОНАМИ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ХРАНЕНИЯ МЕТАН.....	18
Ковтун С.О., Индриксон Н.В., Затыкина А.Д., Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г. ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ $GD_2ZR_2O_7$ .....	21
Кабанов М.А., Иванцова Н.А., Коваль К.А., Балакина Е.С. ФОТООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ОЧИСТКЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ОБЗОР .....	24
Кузин Е.Н., Носова Т.И., Любушкин Т.Г., Чернышев П.И. ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ КОАГУЛЯНТЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА .....	28
Зайцева А. Д., Гавва М. А., Азопков С.В., Кузин Е. Н. КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ ЧАЯ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДОБАВОК.....	31
Сулова Е.Н., Худеев И.И., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЛЮМИНОФОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ.....	34
Пилюян А.Р., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ ГЕЛЕВЫХ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 3D-ПЕЧАТИ.....	37
Сулова Е.Н., Ловская Д.Д., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В. СОВМЕЩЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАМЕНЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ В ОДНОМ АППАРАТЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ .....	40

Трапезников А.Н., Шайхатдинов Ф.А., Хохонов А.А., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Абаева Е. ОБЗОР ХАРАКТЕРИСТИК ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ И ПРИМЕНЯЕМЫХ НА АВТОМОБИЛЬНОМ ТРАНСПОРТЕ В РОССИИ .....	43
Хохонов А.А., Шайхатдинов Ф.А., Бобровский В.А., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Рыбина Е.О. ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА. ВОДОРОДНЫЕ НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ.....	47
Шафиев Д.Р., Трапезников А.Н., Хохонов А.А., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Субчева Е.Н. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА В ПРОМЫШЛЕННОМ МАСШТАБЕ. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ .....	53
Бобровский В.А., Шафиев Д.Р., Трапезников А.Н., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Аверина Ю.М. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ СПОСОБОВ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ ГРУЗОВОГО ТРАНСПОРТА.....	58
Силенок А. Р., Ветрова О. Б. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕКУЩИЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ .....	61
Адудин И.А., Орлова К.А., Шелухин М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БЛЕСКООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ .....	65



## Дорогие друзья, коллеги и гости нашей конференции!

В настоящее время мы являемся свидетелями и участниками значительных достижений в различных областях науки и техники, которые кардинально изменяют наши представления о законах превращения материального мира. Большинство из них неразрывно связаны с развитием теоретических аспектов химической науки, материаловедения и химической технологии. Сотни тысяч новых химических соединений и материалов синтезируются в мире каждый год. Некоторые из этих веществ обладают уникальными свойствами и могут быть успешно использованы для создания

высокоэффективных лекарств, конструкционных и строительных материалов, электронных компонентов и устройств, продуктов питания, компонентов энергетики, катализаторов и сорбентов. Именно поэтому синтез и исследованием свойств новых химических соединений и материалов, разработка и внедрение в промышленность новых высокоэффективных технологий является актуальной задачей, решением которой занимаются научные учреждения Российской Академии Наук и ведущие университеты нашей страны. В процессе проведения научных исследований с привлечением студентов и аспирантов решается также задача воспитания высококвалифицированных специалистов, способных проводить сложные эксперименты с использованием современных методов синтеза и физико-химического анализа. Этот процесс невозможно осуществить без постоянного общения и научного обмена, который реализуется в ходе проведения тематических конференций, симпозиумов и семинаров.

Сегодня мы рады приветствовать всех участников нашей междисциплинарной и межвузовской школы-семинара с международным участием «Новые материалы и химические технологии», которую организовали Российский университет дружбы народов (РУДН), Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ) и Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (МГТУ). Это наша первая встреча, которую мы предполагаем проводить ежегодно. Символично, что мы проводим ее на кафедре Физической и коллоидной химии факультета Физико-математических и естественных наук, в историческом здании, где 60 лет назад был открыт Российский университет дружбы народов.

Наше мероприятие проходит накануне Нового 2021 года. От лица Организационного комитета мне хочется пожелать всем участникам школы-семинара успешного выступления, приятного общения, а также здоровья и творческих успехов в Новом Году!

Председатель организационного комитета,  
заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии РУДН, д.х.н.  
Чердниченко А.Г.

УДК 544.4

Абдрахманов А.Р., Щербакова Е.А., Богатов Н.А., Савина А.С.

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СКОРОСТЬ ДЕКОЛОРИЗАЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ТИОСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

**Абдрахманов Амир Рустемович**, студент 4 курса факультета Естественных наук;

**Щербакова Елена Алексеевна**, студентка 4 курса факультета Естественных наук;

**Богатов Никита Алексеевич**, м.н.с.\* факультет Фундаментальных наук;

**e-mail:** nikitabogatov@list.ru

**Савина Анастасия Сергеевна**, старший преподаватель кафедры физики;

\*Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

*В данной статье представлены результаты исследования низкочастотного акустического поля в диапазоне частот от 10 до 45 Гц на окислительно-восстановительную реакцию тиазинового красителя метиленового синего с тиосульфатом натрия.*

**Ключевые слова:** окислительно-восстановительные реакции, низкочастотные воздействия, звукохимические процессы, метиленовый синий, тиосульфат натрия.

## INFLUENCE OF A LOW-FREQUENCY ACOUSTIC FIELD ON THE RATE OF DECOLORIZATION OF METHYLENE BLUE SODIUM THIOSULFATE

Abdrahmanov Amir Rustemovich, Sherbakova Elena Alekseevna, Bogatov Nikita Alekseevich\*, Savina Anastasiya Sergeevna,

\*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*This article presents the results of a study of a low-frequency acoustic field in the frequency range from 10 to 45 Hz on the redox reaction of a thiazine dye methylene blue with sodium thiosulfate.*

**Keywords:** redox reactions, low-frequency effects, sound-chemical processes, methylene blue, sodium thiosulfate.

На основании работ, проведенных ранее по исследованию влияния низкочастотных аксиальных колебаний инфразвукового и начала звукового диапазона на изменение скорости течения реакции деколоризации метиленового синего аскорбиновой кислотой, было установлено, что окислительно-восстановительная система, которая состоит из биохимически активных компонентов, под влиянием внешнего низкочастотного воздействия не ускоряется, а замедляется [1]. Эти результаты позволяют предположить, что окислительно-восстановительные системы могут играть роль мишеней при воздействии инфразвукового излучения на биологические объекты и тем самым существенно уменьшать вред, получаемый от внешнего акустического поля низкочастотного диапазона. При этом становится актуальным вопрос, не является ли наблюдаемый эффект ингибирования внешним акустическим воздействием исключительным свойством модельной системы метиленовый синий – аскорбиновая кислота и сохранится ли он при изменении восстановителя.

Представленная работа посвящена исследованию влияния, оказываемого аксиальными колебаниями инфразвукового и начала звукового диапазона (10-45 Гц) на окислительно-восстановительную реакцию мономерной формы тиазинового красителя

метиленового синего с тиосульфатом натрия. Экспериментальная установка основана на функциональной схеме, предложенной Э.А. Маргулисом, и представляет собой линейный колебательный контур, основой которого является низкочастотный динамик, на который подаются колебания через усилитель низких частот (производства компании МастерКит), возбуждаемые генератором низкочастотных сигналов ГЗ-112 [2]. С колебательного контура низкочастотное аксиальное воздействие посредством фторопластового волновода специальной формы передается в реактор, представляющий собой мерный цилиндр объемом 100 мл, в котором находится исследуемая система. Электрическая мощность, подаваемая на колебательный контур установки, составляла 10 Вт. Для большей точности значение частоты проверялось с помощью стробоскопа. Все характеристики установки, такие как добротность, резонансная частота, полоса пропускания и т.д. описаны достаточно подробно в работах [3,4]. Изменения в кинетике процесса деколоризации димерной формы метиленового синего с аскорбиновой кислотой определялись методом абсорбционной спектроскопии (спектрофотометр ЮНИКО-1204).

Выбор тиазинового красителя метиленового синего подробно нами был описан в работах [1,4]. Выбор восстановителя тиосульфата обусловлен следующими факторами. Он, как и аскорбиновая кислота, восстанавливает метиленовый синий до лейкоформы, а также он неустойчив и достаточно быстро окисляется кислородом. Это позволяет получить систему, в которой состояние обоих компонентов зависит от концентрации растворенных газов в реакционной среде, в отличие от модельной системы метиленовый синий – аскорбиновая кислота, где только один компонент - тиазиновый краситель - может подвергаться воздействию кислорода.

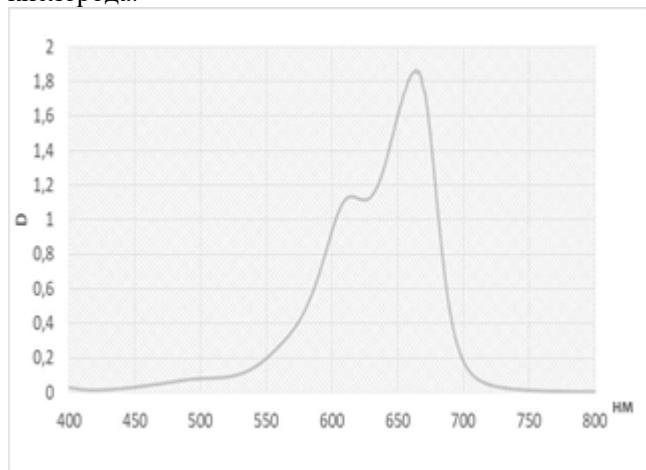


Рис. 1 Спектр оптической плотности метиленового синего

Спектр водного раствора метиленового синего (рис. 1) позволяет определить длины волн для мономерной ( $\lambda = 665$  nm), димерной ( $\lambda = 615$  nm) и тримерной ( $\lambda = 500$  nm) форм. Для большей точности и удобства мы сфокусировали наше исследование на мономерной форме красителя. Методика эксперимента заключается в следующем порядке действий. К 50 мл раствора метиленового синего (0,6 мг на 50 мл) добавляли 1 мл раствора тиосульфата (0,1 г на 100 мл). Полученную систему помещали в реактор и подвергали низкочастотному воздействию в течение 20 минут. Оптическую плотность раствора метиленового синего измеряли до и после воздействия. Полученный результат сравнивали с контрольным образцом, который не подвергался низкочастотному воздействию.

Экспериментально получены зависимости изменения оптической плотности от частоты воздействия (рис.2) и отношение изменения оптической плотности образца, подвергнутого воздействию, к изменению оптической плотности контрольного образца (рис. 3). Из рис. 2 первоначально можно сделать вывод, что при увеличении частоты воздействия изменение оптической плотности увеличивается. При этом отношение изменения оптической плотности образца, подвергнутого воздействию, к изменению оптической плотности контрольного образца увеличивается на интервале от 10 до 25 Гц. На

интервале 25-45 Гц это отношение изменяется незначительно.

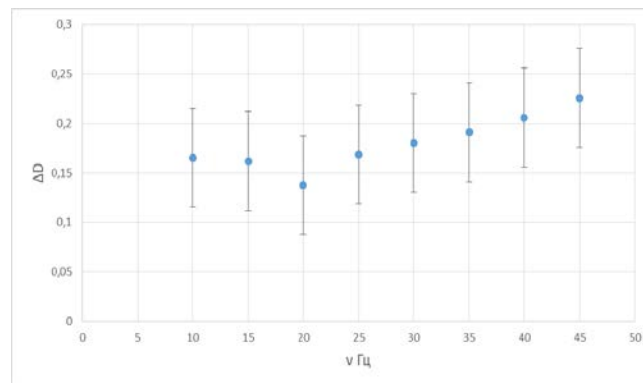


Рис. 2 Изменение оптической плотности в зависимости от частот воздействия.

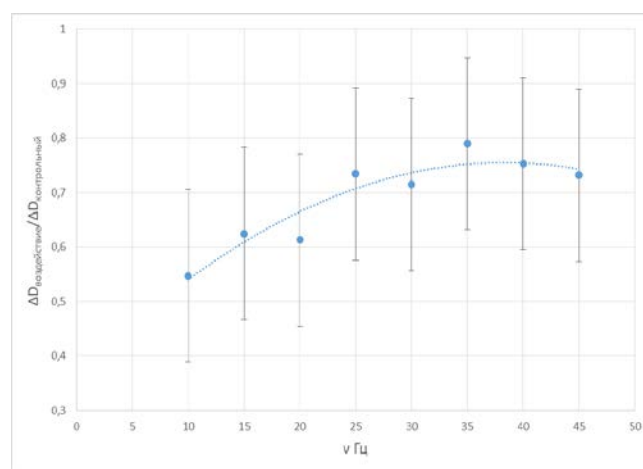


Рис. 3 Отношение изменения оптической плотности образца, подвергнутого низкочастотному воздействию, к контрольному образцу в зависимости от частоты

Полученное противоречие можно объяснить тем, что практически все полученные значения в значительной степени пересекаются своими пределами погрешности. Обработка полученных экспериментальных данных проводилась нами на основе метода точечной оценки среднего. Оценка достоверности различий между выборками была осуществлена при помощи t-критерия Стьюдента. Доверительная вероятность нами была принята за 0,95 в соответствии с ГОСТ Р 50779.22-2005 для подобных исследований. Поэтому на основании полученных результатов и их обработки можно предположить, что изменение оптической плотности слабо зависит от изменения частот в интервале от 10 до 45 Гц.

Представленные результаты показывают, что эффект ингибирования окислительно-восстановительной реакции метиленового синего с аскорбиновой кислотой не в поле низкочастотных воздействий не является уникальным свойством этой модельной системы. При изменении восстановителя на тиосульфат натрия эффект сохраняется и в интервале частот от 10 до 45 Гц слабо зависит от частоты воздействия. Полученный результат

позволяет утверждать, что низкочастотные аксиальные воздействия инфразвукового и начала звукового диапазона могут уменьшать скорость течения реакции на 20-30%.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90152.*

*Funding: The reported study was funded by RFBR, project number 20-33-90152.*

### Список литературы

1. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев А.Л. Ингибирование окислительно-восстановительной реакции в поле низкочастотных воздействий // ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК. – 2019. – Т. 487. - № 3. – С. 45–48
2. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М.: Химия. – 1986. – 288с.
3. Болдырев В.С. Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры: дис. ... канд. тех. наук. М., 2013. 118 с.
4. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоидин и амилпектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 446. – № 4. – С. 446-470.
5. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев А.Л. Особенности окислительно-восстановительного процесса в поле низкочастотного воздействия // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные Науки – 2020. – №1. – С.80-90



УДК 544.4

Щербакова Е.А., Богатов Н.А., Савина А.С., Абдрахманов А.Р.

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНУЮ РЕАКЦИЮ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Щербакова Елена Алексеевна, студентка 4 курса факультета Естественных наук;

Богатов Никита Алексеевич, м.н.с. факультета Фундаментальных наук\*;

e-mail: nikitabogatov@list.ru

Савина Анастасия Сергеевна, старший преподаватель кафедры физики;

Абдрахманов Амир Рустемович, студент 4 курса факультета Естественных наук

\*Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

*В данной статье приведены результаты исследования влияния кислорода на скорость деколоризации модельной системы метиленовый синий – аскорбиновая кислота. Экспериментально определено, что при насыщении модельной системы кислородом, наблюдается эффект ингибирования реакции деколоризации.*

**Ключевые слова:** окислительно-восстановительные реакции, низкочастотные воздействия, кислород, метиленовый синий, аскорбиновая кислота.

## THE INFLUENCE OF DISSOLVED OXYGEN ON THE REDUCING-REDUCTION REACTION OF METHYLENE BLUE WITH ASCORBIC ACID.

Sherbakova Elena Alekseevna, Bogatov Nikita Alekseevich\*, Savina Anastasiya Sergeevna, Abdrahmanov Amir Rustemovich

\*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,

*This article presents the results of a study of the effect of oxygen on the rate of decolorization of the model system methylene blue - ascorbic acid. It was experimentally determined that when the model system is saturated with oxygen, the effect of inhibition of the decolorization reaction is observed.*

**Keywords:** redox reactions, low frequency exposure, oxygen, methylene blue, ascorbic acid.

Ряд работ в области исследования сонохимических процессов инфразвукового и начала звукового диапазонов доказали, что в поле низкочастотных аксиальных воздействий возможно протекание диссоциации супрамолекулярных соединений, а также ускорение технологических процессов [1-5]. При этом наблюдается эффект оптимальной частоты, при котором скорость течения сонохимической реакции более высокая, чем на других частотах. Отметим, что этот эффект наблюдается исключительно в инфразвуковом (5-16 Гц) и, куда реже, в начале звукового диапазона (до 50 Гц). Однако последние результаты исследований звукохимических реакций на примере модельной окислительно-восстановительной реакции тиазинового красителя метиленового синего с аскорбиновой кислотой показали, что низкочастотные аксиальные воздействия могут приводить к уменьшению скорости течения химических реакций [6]. В результате низкочастотного воздействия методом абсорбционной спектроскопии было зафиксировано уменьшение в 1,7-2,5 раза скорости реакции деколоризации метиленового синего аскорбиновой кислотой. Полученный результат несколько не

укладывается в понимание звукохимических процессов низкочастотного диапазона. Поскольку ранее наблюдался только каталитический эффект или диссоциация. А в рассматриваемой нами литературе такое поведение модельной системы не обнаружено [7]. Это позволяет предположить о существовании более сложного механизма реакций, поскольку реакционная среда неизолирована от внешней среды, и можно предположить значительную роль растворенных газов и, в частности, кислорода.

Отметим, что на поверхности исследуемого раствора в верхней области образуется значительные колебания поверхностного слоя, в результате, это приводит к увеличению площади контакта с атмосферными газами. А также наблюдается захват газового пузырька жидкостью и под действием турбулентных течений его перемещение в нижнюю часть реакционной среды. Все это поднимает вопрос о роли растворенного кислорода на кинетику течения реакции деколоризации модельной реакции.

Выбор метиленового синего и аскорбиновой кислоты обусловлен их широким применением в медицине, в частности, при лечении последствий

поражений человеческого организма о коронавирусной инфекции COVID-19 [8].

Все полученные результаты подвергались статистической обработке методом точечной оценки среднего, который применяют в вариационной статистике. Оценку достоверности различий между выборками экспериментальных данных осуществляли при помощи t-критерия Стьюдента. Доверительная вероятность  $\alpha$  была принята за 0,95 в соответствие с ГОСТ Р 50779.22-2005 для подобных исследований. Нами применялся метод прямых многократных измерений, поэтому при расчетах искомой величины в соответствии с национальным стандартом, применялся ГОСТ Р 8.736-2011 - расчет среднего квадратичного отклонения от искомой величины.

Изменение в кинетических параметрах модельной реакции определялось методом абсорбционной спектроскопии. Спектр оптической плотности водного раствора метиленового синего обладает тремя экстремумами, которые соответствуют его димерной ( $\lambda_d = 615$  нм) и мономерной ( $\lambda_m = 665$  нм) формам. Для удобства работы нами была выбрана  $\lambda_m = 665$  нм, поскольку мономерная форма тиазинового красителя обладает максимальным значением оптической плотности в видимом оптическом диапазоне. Нами применялся однолучевой спектрофотометр ЮНИКО - 1201 со спектральным диапазоном от 315 до 1000 нм.

Для исследований применяли метиленовый синий производства компании «Зоомир», концентрацию доводили до соотношения 0,6 г красителя на 100 мл дистиллированной воды. Аскорбиновую кислоту (ч.д.а.) в количестве 1 грамма растворяли в 100 мл воды. Полученные растворы в соотношении 1,5:50 аскорбиновой кислоты к метиленовому синему смешивали в мерном цилиндре объемом 100 мл. Изменение оптической плотности фиксировалось через каждые 2 минуты (рис. 1, кривая 1). Для создания реакционной среды с пониженным содержанием кислорода дистиллированную воду подвергали кипячению при температуре  $98\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 20 минут, а после - охлаждали в герметичном сосуде без доступа атмосферного воздуха в течение 30 минут до комнатной температуры. После в дистиллированной воде, подвергнутой дегазации, растворяли метиленовый синий и аскорбиновую кислоту и проводили измерение оптической плотности по ранее описанной методике (рис 1, кривая 2). Для получения реакционной среды, насыщенной кислородом, предварительно через 5 литров дистиллированной воды прокачивали воздух с помощью компрессора с производительностью 100 л/ч в течение 2-х часов, после этого отбирали необходимое количество дистиллята и повторяли эксперимент по ранее описанной методике (рис. 1, кривая 3).

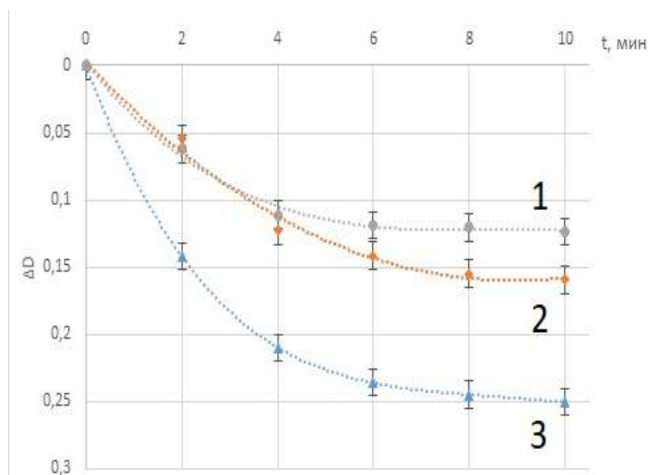


Рис.1 Влияние кислорода на кинетику протекания реакции:

1 – система, насыщенная кислородом, 2 – стандартная система, 3 – система с пониженным содержанием кислорода.

Из приведённых результатов можно сделать вывод, что в зависимости от количества растворенного кислорода существенно меняется скорость химической реакции. Из рис. 1 следует, что в системе, насыщенной кислородом, скорость течения окислительно-восстановительной реакции уменьшается по сравнению с исходными условиями. В то время, как в системе с пониженным содержанием кислорода, скорость деколоризации красителя возрастает. Заметим, что полученные кинетические кривые для стандартной и дегазированной реакционной среды идентичны кинетическими кривым, которые были получены нами в более ранней работе, посвященной кинетике модельной реакции в поле низкочастотных акустических воздействий (рис. 2) [6].

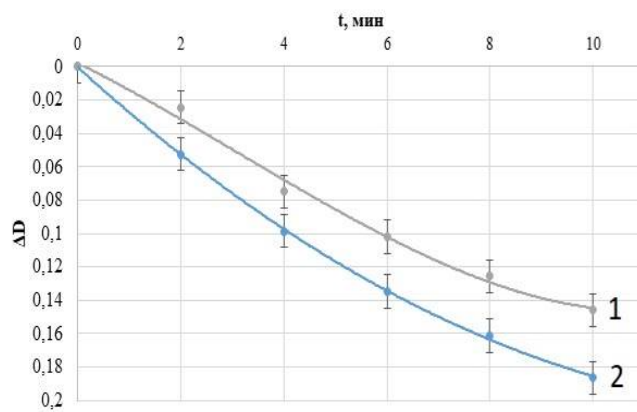
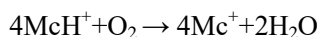
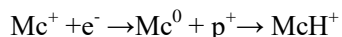


Рис.2. Кинетика деколоризации метиленового синего аскорбиновой кислотой: 1 – в поле низкочастотных акустических воздействий (7 Гц), 2 – без внешнего низкочастотного воздействия.

Учитывая, что для перехода красителя в лейкоформу ему необходимо получить 2 протонно-электронных пары. Можно предположить, что после получения одного электрона и одного протона,

механизм реакции в среде, насыщенной кислородом, протекает по такому сценарию:



Это позволяет утверждать, что параллельно реакции восстановления тиазинового красителя аскорбиновой кислоты идет ее окисление кислородом. При этом в зависимости от концентрации растворенного кислорода, скорость течения модельной реакции может меняться в 0,8-1,5 раза, по сравнению с нормальными условиями протекания реакции за счет изменения скорости окисления метиленового синего. Отсюда следует, что под действием низкочастотных колебаний происходит насыщение жидкой среды кислородом, что ранее не было описано в литературе, посвященной сонохимическим реакциям низкочастотного диапазона.

Главный вывод проведенного исследования можно сформулировать следующим образом: установлено наличие протекания обратной реакции окисления метиленового синего кислородом, которая идет параллельно с процессом восстановления тиазинового красителя аскорбиновой кислотой, и описан ее примерный механизм.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90152*

*Funding: The reported study was funded by RFBR, project number 20-33-90152*

### Список литературы

1. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоидин и

амилопектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады академии наук. 2012. Т. 446. № 4. С. 446-470.

2. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Синкевич В.В. Звукохимические превращения хелатных и клатратных структур в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады академии наук. 2015. Т. 462. № 4. С. 426-430. DOI: 10.7868/S0869565215160161
3. Болдырев В.С. Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры: дис. ... канд. тех. наук. М., 2013. - 118 с.
4. Болдырев В.С., Ермолаева В.И., Синкевич В.В., Фадеев Г.Н. Дестабилизация соединений хелатной структуры поливинилпирролидон-иода в поле низкочастотных воздействий // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2017. № 4. С. 90-99. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-4-90-99
5. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Аверина Ю.М., Богатов Н.А. Обработка поверхности металлов в поле низкочастотных воздействий // Цветные металлы. - 2019. - № 10 - С. 73-77
6. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев А.Л. Ингибирование окислительно-восстановительной реакции в поле низкочастотных воздействий // ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК. - 2019. - Т. 487. - № 3. - С. 45-48
7. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М: Химия. 1986. - 288 с.
8. Кочкин А. А., Яворовский А. Г., Берикашвили Л. Б., Лихванцев В.В. Современная вазопрессорная терапия септического шока // Общая реаниматология. - 2020. - Т.16. - №2. - С. 77-93 DOI: 10.15360/1813-9779-2020-2-77-93

УДК 544.4

Богатов Н.А., Савина А.С., Зоткин А.П., Халаджан Е.А.

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ АКСИАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ НА БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЙОДИНОЛА

**Богатов Никита Алексеевич**, м.н.с. факультета Фундаментальных наук;  
e-mail: nikitabogatov@list.ru

**Савина Анастасия Сергеевна**, старший преподаватель кафедры физики\*;

**Зоткин Александр Павлович**, студент 3 курса факультета нефтегазохимии и полимерных материалов\*;

**Халаджан Евгения Арменовна**, студентка 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии\*;

Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*Представлены результаты исследования влияния низкочастотных полей на антимикробную активность препарата йодиола. Установлено, что в зависимости от времени воздействия инфразвуковых колебаний, биохимические свойства йодиола претерпевают изменения*

**Ключевые слова:** низкочастотные воздействия, звукохимические процессы, инфразвук, йодиол, антимикробная активность.

## INFLUENCE OF LOW-FREQUENCY AXIAL VIBRATIONS ON BIOCHEMICAL PROPERTIES OF IODINOL

Bogatov Nikita Alekseevich, Savina Anastasiya Sergeevna\*, Alexander Pavlovich Zotkin\*, Evgeniya Armenovna Khaladzhan\*

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

\*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The results of a study of the effect of low-frequency fields on the antimicrobial activity of the iodinol preparation are presented. It was found that, depending on the time of exposure to infrasonic vibrations, the biochemical properties of iodinol undergo changes*

**Keywords:** low-frequency effects, sound-chemical processes, infrasound, iodinol, antimicrobial activity.

Инфразвуковые аксиальные колебания обладают рядом свойств, таких как малая энергетическая емкость воздействия, высокая проникающая способность, малый коэффициент затухания и т.д. Поэтому они не представляли интереса, как объект исследования в области фундаментальной и прикладной химии. Однако в середине 80-х годов прошлого века разными группам отечественных физиков и химиков было установлено, что инфразвуковые аксиальные воздействия могут приводить к протеканию различных химических процессов, таких как диспергирование, эмульгирование, дегазация жидкостей, и др. [1]. В настоящее время появляются работы, которые доказывают, что низкочастотные акустические поля могут оказывать влияние на биохимические активные супрамолекулярные соединения, содержащие в себе йод [2-3]. В частности, был экспериментально обнаружен эффект оптимальной частоты, при которой скорость химического превращения значительно увеличивается. А также, установлено, что в поле низкочастотных аксиальных воздействий хелат, - йод-поливинилпирролидон, - и клатраты - амилоидин, амилопектоидин и йод-поливинилловый спирт – претерпевают необратимый процесс диссоциации. При этом ни в одной из известных нам работ не акцентировано внимание на изменение биохимических свойств. Поскольку

описанные ранее соединения обладают антибактериальной активностью, актуальным становится вопрос об изменении их биохимических свойств в поле низкочастотных аксиальных воздействий.

Представленная работа посвящена исследованию влияния инфразвуковых аксиальных колебаний частотой 15 гц и амплитудой 2,2 см на антибактериальную активность супрамолекулярного соединения йод-поливинилловый спирт (Йод-ПВС), известного как медицинский препарат йодиол. Экспериментальный стенд представляет собой линейный колебательный контур, генератор низкочастотных сигналов ГЗ-112, подключенный через усилитель, подающий электрическую мощность 10 Вт на колебательный контур. Подается синусоидальный сигнал, который посредством фторопластового поршня вводится в исследуемую систему йод-ПВС. Реактор, в котором происходит звукохимическая реакция, представляет собой мерный цилиндр (плоскодонный) на 100 мл, который заполнен на половину мерного объема исследуемым раствором. Все характеристики установки, такие как добротность, резонансная частота, полоса пропускания и т.д. описаны достаточно подробно в работах [2,3]. Изменения концентрации раствора йод-ПВС определялись методом абсорбционной спектроскопии (спектрофотометр ЮНИКО-1204).

Исходный раствор готовился из медицинского препарат йодиол путем разбавления его дистиллированной водой в 20 раз. После этого один образец (образец 1) подвергали низкочастотному воздействию в течение 20 минут, другой образец (образец 2) - в течение 60 минут. Производили измерение оптической плотности ( $\lambda = 590$  нм) до и после воздействия. Для большей точности эксперимент повторяли 3 раза, а полученные результаты обрабатывали в соответствии с ГОСТ Р 50779.22-2005 (доверительная вероятность была принята за 0,95). В результате, у образца 1 оптическая плотность уменьшилась на 10,5%, а у образца 2 - на 29,7%.

Оценку антимикробной активности проводили с помощью суспензионного метода в соответствии с Р 4.2.2643-10. Оценку ингибирующего эффекта оценивали визуально по наличию или отсутствию роста тест-штаммов микроорганизмов в жидкой и на твердой питательной среде. Сравнение проводили с контролем опыта, которым являлся посев тест-штаммов в жидкой питательной среде без добавления исследуемых растворов. В соответствии с рекомендациями Р 4.2.2643-10 исследования были повторены трижды. В опытах также рассматривался образец йодиола, не подвергнутый воздействию низкочастотных колебаний (образец 3), и образец йодиола, который также подвергался низкочастотному воздействию и не был разбавлен в 20 раз (образец 4).

Как показали исследования, препарат «Йодиол» в отношении спорообразующих бактерий *V.subtilis* не проявил биоцидного действия в условиях эксперимента. При воздействии препарата в течение 5 минут отмечался рост тест-штамма на питательной среде, что соответствует общебиологической закономерности о более высокой устойчивости спорообразующих форм к различным биоцидным добавкам. Более того, не был выявлен спороцидный эффект при воздействии на спорообразующие

бактерии *V.subtilis* всех экспериментальных образцов № 1, 2 и 3 (рис.1)



Рис.1. Рост тест-штамма *V.subtilis* ВКПМ – В-13183 после воздействия экспериментальных образцов в течение 5 минут

Как показали исследования, разбавление препарата «Йодиол» в 10 раз (образец №3) привело к потере его фунгицидной активности при 5-минутном воздействии на тест-штамм дрожжей *Candida albicans* ВКПМ-У-3108. (рис. 2). Однако, при последующем воздействии на рабочий раствор «Йодиола» инфразвуком в отношении дрожжей *Candida albicans* обнаружена тенденция к снижению количества жизнеспособных клеток при увеличении дозы излучения инфразвука. Подсчет количества выросших клеток дрожжей на плотной питательной среде показал, что величина снижения количества жизнеспособных клеток составила 95%. Однако эта доза обработки препарата (образец №2) оказалась недостаточной для биоцидного эффекта в отношении дрожжей (табл. 1, рис. 3).

Таблица 1.

Количество жизнеспособных клеток дрожжей *Candida albicans* при 5-минутном воздействии на них исследуемых образцов

Показатели	Образец №1	Образец №2	Степень снижения количества жизнеспособных клеток, %
Количество жизнеспособных клеток <i>Candida albicans</i> , КОЕ/мл	3,3 x 10 <sup>3</sup>	1,7 x 10 <sup>2</sup>	95



**Рис.2. Результаты посева тест-штаммов микроорганизмов при 5-минутном воздействии рабочего раствора препарата «Йодинол»**



**Рис.3 Рассев дрожжей *C. albicans* из образцов №1 и №2 на плотной питательной среде**

Главным результатом представленной работы является следующее: экспериментальным путем установлено, что под действием низкочастотных аксиальных воздействий препарат йодинол

претерпевает не только диссоциацию, но и существенно изменяет свои антибактериальные свойства. При этом отметим, что эффективность действия инфразвука на антимикробную активность препарата йод-ПВС определяется особенностями тест-микроорганизма и дозой воздействия инфразвука на препарат.

#### Список литературы

1. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М.: Химия. – 1986. – 288с.
2. Болдырев В.С. Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры: дис. ... канд. тех. наук. М., 2013. 118 с.
3. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоидин и амилопектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 446. – № 4. – С. 446-470.
4. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев А.Л. Особенности окислительно-восстановительного процесса в поле низкочастотного воздействия // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные Науки – 2020. – №1. – С.80-90
5. Богатов Н.А. Иод-крахмальный комплекс в поле низкочастотных акустических воздействий // Молодежный научно-технический вестник. Электрон. Журн. – 2014. - № 3. Режим доступа: <http://ainsnt.ru/doc/717470.html> (дата обращения: 09.10.20.).
6. Болдырев, В. С. Дестабилизация соединения хелатной структуры поливинилпирролидон–йода в поле низкочастотных воздействий / В. С. Болдырев, В. И. Ермолаева, В. В. Синкевич, Г. Н. Фадеев. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. — 2017. — № 4. — С. 90-99.



УДК 661.183.2.

Онисифору П., Ахмедова Л.С., Седрик Д.Л.И., Касаткин Е.М., Чередниченко А.Г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ

**Онисифору Перса** – бакалавр кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва  
**Ахмедова Луиза Сулейман кызы** – аспирант кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва  
**Джессу Лубо Ивон Седрик** - аспирант кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва  
**Касаткин Евгений Михайлович** – аспирант кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва  
**Чередниченко Александр Генрихович** – д.х.н., заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва  
Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия  
117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6. \*e-mail: [sorbotek@yandex.ru](mailto:sorbotek@yandex.ru)

*В ходе проведенных исследований были определены параметры удельной поверхности активированного угля Baojun 3.0/70 китайского производства и изучены закономерности процесса адсорбции паров изопропилового спирта при температуре 25,0 °С. Анализ полученных результатов показал, что удельная поверхность исследуемого образца сорбента составляет 890 м<sup>2</sup>/г, а его сорбционная емкость по отношению к парам изопропилового спирта равна 0,45 г/г. Кинетика процесса поглощения паров изопропилового спирта хорошо описывается уравнением псевдопервого порядка Лагергрена. При использовании уравнения псевдвторого порядка Хо-Маккея результаты расчетных и экспериментальных значений показали удовлетворительное совпадение. Для математического описания динамики процесса адсорбции была также использована диффузионная модель Еловича, которая подтвердила вклад диффузии адсорбата в общую скорость процесса адсорбции паров изопропилового спирта. Полученные результаты подтвердили эффективность использования активированного угля Baojun 3.0/70 в процессах очистки воздуха от летучих органических соединений (ЛОС).*

**Ключевые слова:** активированные угли, адсорбция газов, летучие органические соединения, охрана окружающей среды

## STUDY OF THE ADSORPTION OF ISOPROPYL ALCOHOL VAPORS WITH ACTIVATED CARBON

Onisiforou Persa, Akhmedova Luisa Suleymanovna, Djessou Loubo Yvon Cedric, Kasatkin Evgeny Mikhaylovich, Cherednichenko Alexander Genrikhovich

Peoples' Friendship University of Russia

*In the course of the conducted studies, the parameters of the specific surface of activated carbon Baojun 3.0/70 of Chinese production were determined and the regularities of the process of adsorption of isopropyl alcohol vapors at a temperature of 25.0 °C were studied. Analysis of the obtained results showed that the specific surface area of the sorbent sample under study is 890 m<sup>2</sup>/g, and its sorption capacity with respect to isopropyl alcohol vapors is 0.45 g/g. The kinetics of the vapor absorption process of isopropyl alcohol is well described by the pseudo-first order Lagergren equation. When using the pseudo-second order Ho-Mackay equation, the results of the calculated and experimental values showed a satisfactory coincidence. To mathematically describe the dynamics of the adsorption process, the Elovich diffusion model was also used, which confirmed the contribution of the adsorbate diffusion to the overall rate of the isopropyl alcohol vapor adsorption process. The results obtained confirmed the effectiveness of using Baojun 3.0/70 activated carbon in air purification processes from volatile organic compounds (VOCs).*

**Key words:** activated carbon, gas adsorption, volatile organic compounds, environmental protection

Техногенная деятельность человека неразрывно связана с развитием мирового промышленного производства и неизбежно сопровождается дальнейшим ухудшением экологической обстановки из-за попадания в атмосферу и водные бассейны токсичных продуктов [1]. Особое место среди опасных загрязнений занимают органические соединения, в т.ч. летучие органические соединения (ЛОС), которые попадают в окружающую среду с газовыми выбросами или с неочищенными сточными водами [2]. Чаще всего к ЛОС относятся

органические растворители, которые используются при проведении синтеза и приготовления товарных форм химической и фармацевтической продукции. В настоящее время существует целый ряд технологических решений, позволяющих не только добиться значительного уменьшения содержания ЛОС в атмосфере и сточных водах, но и решить задачу создания замкнутых производственных циклов. При этом одновременно достигается глубокая очистка газовых выбросов, водных стоков и осуществляется рецикл органических растворителей

в технологический процесс [2]. Для достижения необходимой эффективности при решении экологических задач часто используют сочетание нескольких методов очистки, рассчитанных на предварительную и финишную обработку загрязненной воды или воздушной среды.

В современных технологиях очистки значительный практический интерес представляют активированные угли [3]. Они обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к химическим соединениям различной природы и состава, способны к регенерации, имеют низкую себестоимость и успешно используются на стадии финишной очистки воды и газовых выбросов [1-3]. В настоящее время известно большое количество промышленных марок активированных углей различного назначения. Их разнообразие определяется конкретными условиями получения и свойствами исходного сырья [2]. Высокие технические характеристики делают эти углеродные сорбенты важными компонентами современных мировых технологий.

### Экспериментальная часть

Эксперименты по исследованию процесса адсорбции паров изопропилового спирта проводили при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Образец активированного угля Baojun 3.0/70 массой около 5,0 г помещали в открытый бюкс и выдерживали 2 часа при температуре  $150^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу при атмосферном давлении. Затем бюкс с образцом закрывали крышкой и охлаждали до комнатной температуры. В эксикатор объемом 3,0 литра заливали 250 мл изопропилового спирта и плотно закрывали его крышкой. Для проведения эксперимента в бюкс помещали точную навеску (около 2,5 г) высушенного образца активированного угля, закрывали бюкс крышкой и определяли общую массу на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0001$  г. Затем открытый бюкс помещали на опорную решетку эксикатора с органическим растворителем, избегая контакта с жидкой фазой, крышку эксикатора закрывали и начинали отсчет времени. Количество адсорбируемого растворителя в исследуемом активированном угле определяли гравиметрическим методом. Для этого через определенные интервалы времени эксикатор быстро открывали, бюкс с образцом закрывали крышкой,

доставали из эксикатора и взвешивали на аналитических весах. Полученный результат фиксировали, а бюкс с образцом возвращали в эксикатор для продолжения эксперимента. Последнее измерение, соответствующее состоянию полного насыщения (равновесия), проводили через 24 часа после начала эксперимента.

Расчет удельного количества адсорбированного вещества в расчете на 1 г сорбента (г/г) проводили по формуле (1):

$$q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (1)$$

где  $q_t$  – количество адсорбированного изопропилового спирта, г/г;  $m_0$  и  $m_t$  – масса бюкса с АУ в начале эксперимента и в текущий момент времени, г.

На основании полученных данных определяли зависимость удельного количества поглощенного изопропилового спирта от времени. Для выяснения закономерностей процесса адсорбции кинетические результаты обрабатывались с использованием уравнения Лагергрена псевдопервого порядка (2), Хо-Маккея псевдовторого порядка (3), диффузионного уравнения Еловича (4) [4]:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (2)$$

где  $q_e$  и  $q_t$  – адсорбционная емкость в момент равновесия и в момент времени  $t$ , г/г;  $t$  – время, мин;  $k_1$  – константа скорости псевдопервого порядка,  $\text{мин}^{-1}$ .

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

где  $q_e$  и  $q_t$  – удельная адсорбционная емкость в момент равновесия и в момент времени  $t$ , г/г;  $t$  – время, мин;  $k_2$  – константа скорости псевдовторого порядка, г/г $\times$ мин.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \times \ln t \quad (4)$$

где  $q_t$  – удельная адсорбционная емкость в момент времени  $t$ , г/г;  $\beta$  – константа десорбции, г/г;  $\alpha$  – начальная скорость адсорбции, г/г $\times$ мин. Полученные результаты приведены в табл. 1.

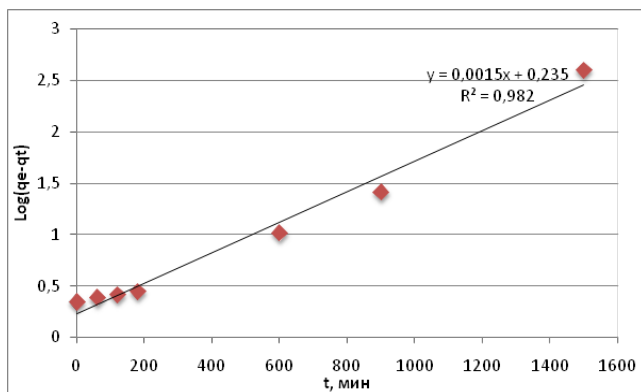
**Таблица. 1. Результаты моделирования процесса адсорбции паров изопропилового спирта активированным углем Baojun 3.0/70**

Название уравнения	Значение параметров математического описания процесса		
Лагергрена Baojun 3.0/70	$K_1, \text{мин}^{-1}$	$q_e, \text{г/г}$	$R^2$
	0,0035	0,5821	0,982
Хо-Маккея Baojun 3.0/70	$K_2, \text{г/г} \times \text{мин}$	$q_e, \text{г/г}$	$R^2$
	0,0071	0,3356	0,903
Еловича Baojun 3.0/70	$\alpha, \text{г/г} \times \text{мин}$	$\beta, \text{г/г}$	$R^2$
	0,0023	6,8540	0,981

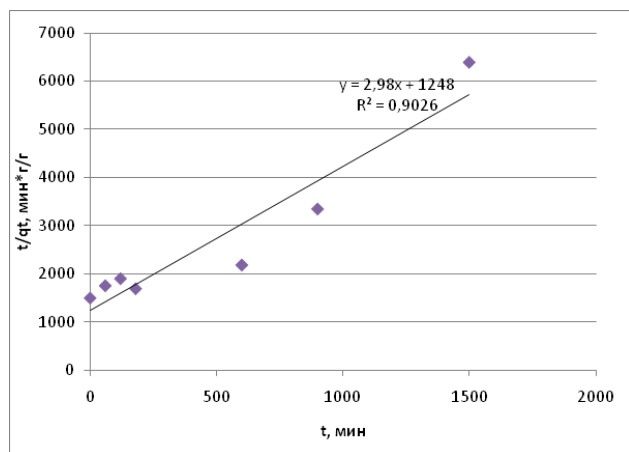


## Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что равновесное значение удельной сорбционной емкости ( $q_e$ ) при адсорбции паров изопропилового спирта у активированного угля Baojun 3.0/70 составляет 0,45 г/г. При этом кинетика процесса значительно лучше описывается уравнением Лагергрена (всеядпервого порядка), чем уравнением Хо-Маккея (псевдвторого порядка). Использование диффузионного уравнения Еловича для описания динамики процесса адсорбции изопропилового спирта также показало хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных (рис.1). Таким образом, обнаруженные закономерности обусловлены особенностями связывания адсорбата с поверхностью адсорбента и диффузией молекул изопропилового спирта к внешней и внутренней поверхности активированного угля.



а



б

Рис. 1. Результаты, полученные при использовании уравнений Лагергрена (а) и Хо-Маккея (б) для описания процесса адсорбции паров изопропилового спирта активированного угля Baojun 3.0/70 .

## Выводы

В ходе проведенных исследований были изучены количественные закономерности процесса адсорбции паров изопропилового спирта промышленным активированным углем Baojun 3.0/70 китайского производства, изготовленного из скорлупы кокосового ореха. Показано, что кинетика процесса адсорбции использованного алифатического спирта хорошо описывается уравнением псевдпервого порядка Лагергрена. Применение уравнения псевдвторого порядка Хо-Маккея дало удовлетворительные результаты. Использование уравнения Еловича, учитывающее влияние диффузионных факторов на внешней поверхности и внутри пор адсорбента на ход адсорбции изопропилового спирта, также показало хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Следует отметить, что высокая эффективность адсорбента в рассматриваемом процессе связана с большим количеством микро- и мезопор, образующихся в процессе его промышленного производства и обеспечивающих высокую сорбционную емкость активированного угля при поглощении паров изопропилового спирта. Существенную роль в определении эффективности работы адсорбента играет также показатель распределения пор по размерам. Все эти факторы подтверждают возможность эффективного использования активированного угля Baojun 3.0/70 для очистки воздушной атмосферы и промышленных газовых выбросов от летучих органических соединений (ЛОС).

Публикация подготовлена при поддержке Программы РУДН «5-100»

## Литература

1. Б.Н. Фрог, А.Г. Первов. Водоподготовка М.: АСВ, 2015. 512 с.
2. В.М. Мухин, В.Н. Клушин. Получение и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2012. 305 с.
3. Ю.А. Лейкин. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. М.: БИНОМ, 2015. 416 с.
4. А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. Физическая химия. Учебник для ВУЗов. М.: Химия, 2012. 840 с.

УДК 544.478., 661.183.2.

Муштаков А.Г., Савченко А.С., Супина А.Д., Костылева А.И., Маркова Е.Б.

## МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С Gd-ИОНАМИ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ХРАНЕНИЯ МЕТАНА

**Муштаков Антон Георгиевич** – магистр кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

**Савченко Алена Сергеевна** – магистр кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

**Супина Анна Дмитриевна** – бакалавр кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

**Костылева Анастасия Игоревна** – бакалавр кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

**Маркова Екатерина Борисовна** – к.х.н., ст.преподватель кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия

*Данная работа направлена на изучение оптимального метода синтеза для формирования структуры MOF(Gd).*

*Установлено, что увеличение полярности растворителя приводит к увеличению удельной поверхности до 319 м<sup>2</sup>/г.*

*Изучены каталитические свойства MOF(Gd) в сорбции метана.*

**Ключевые слова:** MOF, 1,3,5-бензотрикарбоновая кислота, MOF(Gd), гидротермальный метод синтеза, катализ, сорбция метана.

## ORGANOMETALLIC FRAME COMPOUNDS WITH Gd-IONS FOR STORAGE OF METHANE

Mushtakov Anton Georgievich, Savchenko Alena Sergeevna, Supina Anna Dmitrievna, Kostyleva Anastasia Igorevna, Markova Ekaterina Borisovna.

Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University)

*This work is aimed at studying the optimal synthesis method for the formation of the MOF(Gd) structure. It was found that an increase in the polarity of the solvent leads to an increase in the specific surface to 319 m<sup>2</sup>/g. The catalytic properties of MOF(Gd) in the sorption of methane.*

**Key words:** MOF, 1,3,5-benzotricarboxylic acid, MOF(Cu), hydrothermal synthesis method, sorption of methane

MOF имеют большой потенциал для развития в будущем. Основные разработки MOF направлены на их использование в качестве катализаторов и сорбентов. В качестве катализаторов привлекательными их делают высокая площадь поверхности, настраиваемая пористость, разнообразие металлов и функциональных групп MOF. Изучение MOF как катализаторов только недавно заняло значительное место в исследованиях их свойств. Набор геометрии структуры позволяет использовать их в качестве размер-селективных катализаторов, за счет их разносторонней координационной химии: политопные линкеры и терминальные лиганды, делают возможным создание практически бесконечного разнообразия структур MOF. Более того, мягкие синтетические условия, которые используют для синтеза MOF, позволяют напрямую вводить различные функциональные группы в такие структуры. Энантиомерно чистые хиральные лиганды или их комплексы с металлами могут быть включены непосредственно внутри структуры MOF, что может приводить к получению эффективного асимметрического катализатора. Также MOF могут быть полезны для создания полупроводников. Теоретические расчеты показывают, что MOF являются полупроводниками или диэлектриками с шириной запрещенной зоны от 1,0 до 5,5 эВ, которая может быть изменена путём изменения степени сопряжения в лигандах, что указывает на потенциальную возможность получения фотокатализаторов. [1]

Имея большую площадь поверхности и высокую термическую стабильность, MOF обладают большим потенциалом в качестве сорбентов. Поэтому основной интерес в изучении MOF направлен на хранение газов. Увеличение выбросов диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) вызвало глобальное потепление и последовательный ряд экологических проблем, который является неотложной проблемой нашего десятилетия. Чтобы смягчить воздействие человека на природу, изучаются чистые виды топлива для транспортных средств. Одним из основных альтернатив является природный газ, состоящий в основном из метана. Использовать MOF для хранения газа очень выгодно, емкость хранилища уменьшается в десятки раз при низком давлении, а микропоры слоя MOF как клапан, который можно открывать и закрывать по требованию. Самое интересное – способность MOF выборочно адсорбировать химические пары, когда пористый MOF используется в качестве сорбента. Если соответствующим образом отрегулировать температуру и давление, то можно ожидать разделения газа. Это, вероятно, происходит из-за более сильного взаимодействия между адсорбатами и адсорбентами. Эти интересные явления должны быть связаны с физическими законами или химическим окружением пор. [1,2,3]

### Экспериментальная часть

Для определения наличия ионов, которые могли бы присутствовать в данном каркасе в результате синтеза, а также перейти в каркас из солей, содержащей в себе наноприемки различных элементов,

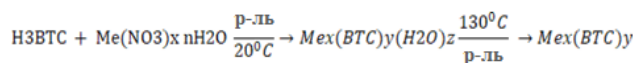
нами был проведен элементный анализ с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Clever-31.

Параметры пористой структуры образцов были определены из изотерм адсорбции паров азота при 77 К, измеренных на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics, USA в интервале относительных давлений от 0.001 до 0.98. Предварительно образцы откачивали до остаточного вакуума менее 10–7 мм.рт.ст. без нагревания.

Удельную поверхность всех образцов определяли методом БЭТ из изотерм адсорбции-десорбции. Поверхность мезопор рассчитывали с применением сравнительного МР метода, сравнительного метода t-plot. Из наклона начального участка сравнительного графика МР определена общая удельная поверхность, из сравнительного графика в области полимолекулярной адсорбции – поверхность мезопор по МР методу. По t-plot методу также были определены соотношение объема и поверхности микро- и мезопор.

Работа выполняется на базе Рентгеновского флуоресцентного спектрометра Clever С-31 предназначен для высококачественного неразрушающего элементного анализа широкого круга твердых, порошкообразных и жидких материалов в воздушной среде или в вакууме. Спектры позволяют определять элементы от натрия 11Na до урана 92U в различных образцах как металлов и сплавов, так и неметаллических материалов в широком диапазоне анализируемых концентраций при простой процедуре пробоподготовки. Уровень измеряемых концентраций от долей ppm до 100%. Качественный анализ объектов исследования проводят путем сравнения полученного спектра флуоресценции образца с наиболее характеристическими пиками, обычно К $\alpha$  или К $\beta$  излучения с табулированными значениями этих величин в соответствующем атласе спектральных линий ряда известных элементов.

При получении карбоксилатных металлорганических каркасов требуются присутствие основания, которое необходимо для депротонирования органической кислоты (органического лигандного блока) и инициирования реакции. При этом важно исключить конкурентную координацию основания и органической кислоты, что достигается варьированием соотношением реагентов. Синтез всех металлорганических каркасов будет осуществляться по схеме:



В ходе реакции *in situ* образуются неорганические вторичные структурные единицы определенной конфигурации, затем происходит соединение неорганической структурной единицы с жестким органическим элементом, что приводит к образованию металлоорганической решетки заданной структуры.

Чтобы преодолеть недостатки сниженного природного газа ищут способ хранения и

использования метана находящегося в форме адсорбированной фазы в порах или полостях пористого материала. Адсорбированного природный газ обеспечивает безопасный и экономически эффективный подход за счет менее строгих условий работы, которые в первую очередь зависят от типа адсорбента [3,4].

Важно отметить, что критическая температура метана составляет -83 °С, а критическое давление - 4,6 МПа, а адсорбция выше этих условий характеризуется как сверхкритическая адсорбция. Кроме того, когда температура адсорбции близка к критической температуре, наблюдается резкое увеличение избыточного поглощения при критическом давлении. Сверхкритическая адсорбция метана в основном сосредоточена на углеродсодержащих адсорбентах и MOF.

Перед измерением адсорбции CH<sub>4</sub> образцы дегазировали в течение 24 ч под вакуумом при 250 °С. После дегазации образцов держатель образца прикрепляли к порту анализа, и систему продували газообразным гелием с последующим измерением свободного пространства.

### Обсуждение результатов

Интересным представляется изучение влияния различной поляризации растворителя при синтезе MOF на выход, адсорбционные и структурные характеристики полученных материалов. Проведение такого исследования необходимо для получения образцов металлорганических каркасов с высокой удельной поверхностью и фазовой чистотой. Определение условий формирования металлорганических каркасов с однотипной топологией, в том числе изучение факторов, влияющих на воспроизводимость синтеза имеет существенное значение для практического использования этих структур в качестве носителей адсорбентов и катализаторов.

В результате подбора растворителя, было замечено, что в зависимости от полярности и физико-химических характеристик растворителя (таблица 1) существенно меняется выход целевого продукта. Стоит отметить, что выход целевого продукта повышается при возрастании диэлектрической проницаемости раствора, дипольного момента, донорного числа и индекса полярности. При этом если увеличение донорного числа не приводит к ярко выраженному увеличению выхода, то изменение полярности растворителя оказывает существенную роль на количество получаемого металлоорганического соединения. Это объясняется тем, что строительные блоки–модули из ионов неорганических металлов и органической строительной единицей из полидентатного лиганда имеют высокое сродство к полярным мостиковым посредникам, которые выступают в роли помощников в становлении MOF-структуры.

Все синтезированные образцы имеют весьма хорошие значения удельных поверхностей, но уступают теоретически возможным (таблица 2).

Таблица 1. Основные данные проведения синтеза и физико-химических характеристик растворителя

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
$m_{\text{нав}}(\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}), \text{г}$	3,88762	3,88762	3,88762
$m_{\text{нав}}(\text{Б.Т.К.}), \text{г}$	0,4998	0,4998	0,4998
Растворитель	Спирт	Спирт/Вода (2:1)	ДМФА
$m_{\text{обр}}, \text{г}$	0,54	0,76	1,29
$m_{\text{теор}}, \text{г}$	1,61602	1,61602	1,61602
$\eta, \%$	33,415	47,029	79,826
Свойства растворителей			
	Спирт	Спирт/Вода (2:1)	ДМФА
E (диэлектрическая проницаемость)	24,3	42,4	109,5
D (дипольный момент), D	1,7	1,8	3,4
Донорное число	19,6	19,1	24,0
P (индекс полярности)	4,3	8,0	80,4

Таблица 2. Параметры пористой структуры синтезированных MOF на основе ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в различных растворителях

N	Адсорбент	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$E_0, \text{кДж/моль}$	$X_0, \text{нм}$	$A_0, \text{ммоль/г}$	$E, \text{кДж/моль}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2$	$W_s, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{ме}}, \text{м}^2$	$W_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{г}$
1	MOF спирт (Gd)	0.001	12.66	0.95	0.032	4.18	290	-	-	-
2	MOF 1:8 ДМФА(Gd)	0.001	10.20	1.18	0.02	3.37	210	0.001	0.16	0.001
3	MOF 1:4 ДМФА(Gd)	0.002	11.17	1.07	0.02	3.69	319	0.006	0.10	0.006
4	MOF 1:8 ДМФА(Gd)	0.001	8.64	1.39	0.02	2.85	129	0.003	0.35	0.003

Избыточные изотермы адсорбции  $\text{CH}_4$  для всех аэрогелей показаны на рисунке 1 при температуре 298 К и давлении до 250 бар.

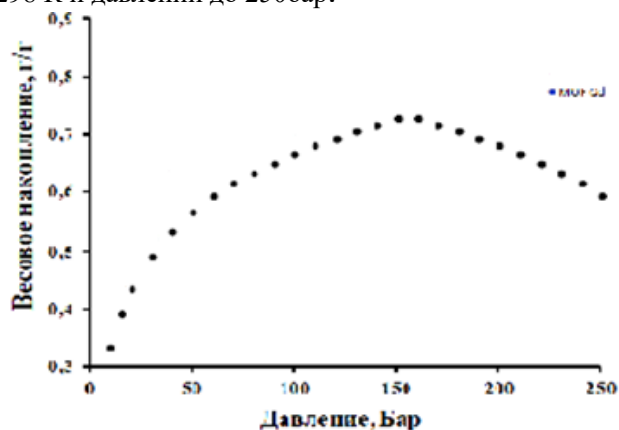


Рис. 1. Весовое накопление метана при диапазонном изменении давления от 0 до 250 бар

Из рисунка 1 видно, что поглощение  $\text{CH}_4$  увеличивается с давлением. Сверхкритическое явление адсорбции, при котором поглощение возрастает до максимума, а затем уменьшается с увеличением давления, это может свидетельствовать о том, что все материалы типа MOF могут быть устойчивы к агрессивным средам, присущим природным газам.

### Выводы

В ходе работы сложные оксиды состава  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  были синтезированы двумя принципиально разными способами. Это синтез из жидкой фазы и твердофазного синтеза. В первом случае образуется много рентгеноаморфной фазы с развитой удельной

поверхностью. Это приводит к образованию большого количества каталитических центров. Это позволяет протекать реакции по механизму деструкции с образованием этилена. Во втором случае, синтез проводится с образованием упорядоченной структуры. Удельная поверхность таких систем невелика. Каталитические центры далеко друг от друга. Это приводит к реакции дегидрирования пропана с образованием пропилена.

Публикация подготовлена при поддержке гранта на выполнение проекта Минобрнауки России № 0706-2020-0026.

### Литература

1. Методическое пособие «Metal-Organic Frameworks (MOF), или металлоорганические координационные полимеры (МКОП)». Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук. Казань, 2013. (<http://iopc.ru/base/File/Milukov/MOF.pdf>)
2. Zhimin Xue, Jingyun Jiang, Ming-Guo Ma, Ming-Fei Li, Tiancheng Mu. ACS Sustainable Chem. Eng., Just Accepted Manuscript (2017)
3. Kirby L. Tate, Shiguang Li, Miao Yu, Moises A. Carreon. Springer Science+Business Media New York 2016
4. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, Angew. Chem. Int. Edit. 43 (2004) 2334.

УДК 544.478.

Ковтун С.О., Индриксон Н.В., Затыкина А.Д., Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г.

## ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ $Gd_2Zr_2O_7$

**Ковтун Светлана Олеговна** – магистр кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

**Затыкина Анастасия Дмитриевна** – бакалавр кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

**Индриксон Наталья Вячеславовна** – бакалавр кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

**Маркова Екатерина Борисовна** – к.х.н., ст.преподватель кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

**Чередниченко Александр Генрихович** – д.х.н., заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия

117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6. \*e-mail: [sorbotek@yandex.ru](mailto:sorbotek@yandex.ru)

*В данной работе рассмотрено влияние типа кристаллической структуры  $Gd_2Zr_2O_7$  на их каталитическую активность. Было показано, что синтезированные нанокристаллические порошки  $Gd_2Zr_2O_7$  образуют высокосимметричные гранецентрированные кубические кристаллические структуры, что подтверждается с помощью широкого набора физико-химических методов. В ходе каталитических экспериментов было обнаружено, что образование кубической структуры увеличивает степень превращения пропана и сдвиг температур крекинга в более низкую область. Образование различных дефектов способствует протеканию реакции дегидрирования или разложения из-за разного количества каталитических центров.*

**Ключевые слова:** сложные оксиды, каталитические центры, пропан, легкие олефины.

## INFLUENCE OF THE SYNTHESIS METHOD ON THE FORMATION OF CATALYTIC CENTERS $Gd_2Zr_2O_7$

Kovtun Svetlana Olegovna, Zatykina Anastasia Dmitrievna, Indrikson Natalia Vyacheslavovna, Markova Ekaterina Borisovna, Cherednichenko Alexander Genrikhovich

Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University)

*In this work, the effect of the type of crystal structure of  $Gd_2Zr_2O_7$  on their catalytic activity is considered. It was shown that the synthesized nanocrystalline  $Gd_2Zr_2O_7$  powders form highly symmetric face-centered cubic crystal structures, which is confirmed using a wide range of physicochemical methods. In the course of catalytic experiments, it was found that the formation of a cubic structure increases the degree of conversion of propane and a shift in cracking temperatures to a lower region. The formation of various defects promotes the dehydrogenation or decomposition reaction due to the different number of catalytic centers*

**Key words:** complex oxides, catalytic centers, propane, light olefins.

В настоящее время твердотельные материалы с многофункциональными свойствами особенно интересны как с научной, так и с прикладной точки зрения. В частности, они включают сложные оксидные соединения переходных d- и f-элементов. Особое место в этой группе занимают сложные оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), имеющие незаполненные 4f-орбитали, что обуславливает их уникальные химические свойства при использовании в качестве катализаторов или каталитических компонентов [1]. Их применение в области химической обработки включая нефтехимическую промышленность, каталитическое превращение природного газа, контроль выбросов в автомобильной промышленности, очистку воздуха от промышленных отходов и полимеризацию олефинов [2]. Существуют две принципиально разные стратегии получения сложных оксидных соединений. Это твердофазный синтез и синтез золь-гель методом. В первом случае синтез

осуществляется термической обработкой смеси исходных оксидов при высокой температуре ( $\geq 1500$  °C) в течение длительного времени (десять часов). Этот метод позволяет получать крупнозернистые материалы с низкой удельной поверхностью. Второй метод заключается в синтезе прекурсоров из растворов с возможностью их дальнейшей термообработки при более низких температурах в течение меньшего времени. Этот метод позволяет получать нанокристаллические материалы с более высокими значениями удельной поверхности [1].

### Экспериментальная часть

Порошки сложных оксидов гадолиния различного химического и фазового состава получали прокаливанием ранее синтезированных прекурсоров на воздухе. Прекурсоры цирконата и гафната Gd получали обратным соосаждением путем дозирования водного раствора смеси солей нитрата гадолиния  $Gd(NO_3)_3 \times 6H_2O$  (99,95%), оксихлорида



циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (99,0%) аммиака  $NH_3 \cdot H_2O$  (аналитическая чистота). Подробно методики синтеза цирконатов и РЗЭ описаны в [2]. Получены каталитические системы состава  $Gd_2Zr_2O_7$  (I).

$Gd_2Zr_2O_7$  (II) - результат твердофазного высокотемпературного взаимодействия стехиометрических количеств  $ZrO_2$  и оксида РЗМ (III) [1]. Взаимодействие исходных оксидов начинается при  $550^\circ C$  и наиболее полно протекает в интервале температур  $700-900^\circ C$ . Общая продолжительность синтеза 2-5 часов.

Рентгеноструктурный анализ высушенных порошков прекурсора показал, что в случае  $Gd_2Zr_2O_7$  (I) синтезированные образцы были рентгеноаморфными, а в случае  $Gd_2Zr_2O_7$  (II) - слабо выраженной кристаллической структурой (рис.1).

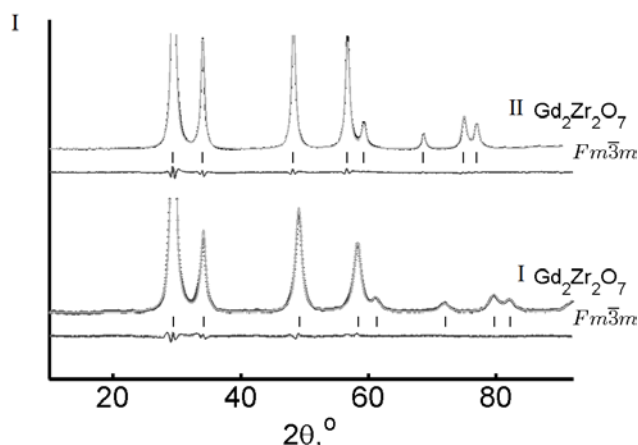


Рис. 1. Диффрактограммы сложных оксидов

Параметры пористой структуры образцов были определены из изотерм адсорбции паров азота при температуре  $77K$ , измеренных на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics (США) в интервале относительных давлений паров от 0,001 до 0,98. Предварительно образцы откачивали до остаточного вакуума менее  $10^{-7}$  мм.рт.ст. без нагревания. Были определены следующие параметры:  $S_{БЭТ}$  - удельная поверхность рассчитанная методом БЭТ;  $W_o$  - объем,  $S_{мик}$  - условная поверхность микропор в образцах, рассчитанные t-plot сравнительным методом;  $W_{ВН}$  - объем мезопор рассчитанный по методу Баррета-Джойнера-Холенды (ВН);  $2x_o$  - размер пор (две полуширины для щелевой модели  $2x_o$ ) оценен в области БЭТ и в области капиллярной конденсации по десорбционной ветви с использованием модели Баррета-Джойнера-Холенды ВН;  $2x_o$  ВН - средний размер пор в области капиллярной конденсации, определенный по методу Баррета-Джойнера-Холенды (рис.2).

Изучение особенностей крекинга пропана проводили в проточной каталитической установке с U- при атмосферном давлении в широком диапазоне температур. В качестве исходного сырья использовали пропан высокой чистоты (99,98%мас.) со скоростью подачи  $55,8$  мкмоль/с, которая была постоянной во всех экспериментах. Температура крекинга пропана увеличивалась ступенчато каждые

$50^\circ C$  от 28 до  $1000^\circ C$ . При температуре выше  $1000^\circ C$  происходит мгновенное осмоление катализатора, что является следствием реакций поликонденсации образующихся непредельных и ароматических углеводородов, сводя к минимуму образования олефинов.

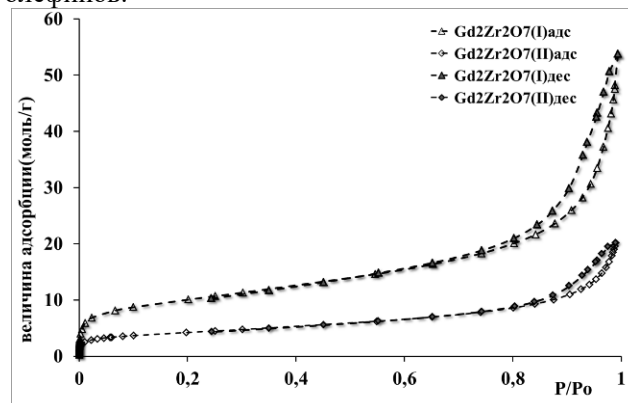


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров азота при  $77 K$  и распределение пор по диаметру для образцов

Загрузка реактора катализатором была одинаковой во всех экспериментах, для расчета скорости конверсии пропана использовали выражение:

$$w = \frac{K \times w_{\text{ВЫХ}} \times S}{V_{\text{петли}}} [\text{мкмоль/г} \times \text{с}],$$

где  $K$  - поправочный коэффициент,  $w_{\text{ВЫХ}}$  - скорость выхода реакционной смеси,  $s$  - площадь пика,  $V_{\text{петли}}$  - объем петли.

Селективность по каждому компоненту рассчитывается по формуле:

$$Sx = \frac{n_x}{n_{\text{исх}} - n_{\text{ост}}} \times 100\%$$

образным кварцевым реактором в стационарных условиях где  $n_{\text{исх}}$  - количество пропана вступившего в реакции (мкмоль),  $n_{\text{ост}}$  - количество непрореагировавшего пропана (мкмоль).

Полученные при каталитической конверсии результаты сравнивали с данными термического крекинга. Степень конверсии пропана определяли при достижении стационарного состояния по количеству вступившего в реакцию пропану:

$$\alpha = \frac{n_{\text{исх}} - n_{\text{ост}}}{n_{\text{исх}}}$$

Адсорбцию паров пропана измеряли при  $293 K$  на вакуумной установке для взвешивания, оснащенной кварцевыми пружинными весами с чувствительностью  $10$  мкг при массе образца до  $100$  мкг, чтобы изучить изменения количества первичных адсорбционных центров [3]. Это позволило нам использовать сравнительный метод для определения количества первичных адсорбционных центров в начальной области относительных давлений адсорбция молекул пропана (табл.1).

Таблица. 1. Характеристики поверхности, определенные методом адсорбции пропана.

Sample	Adsorption capacity, mmol/g	Number of PACs, mmol/g	Mean number of molecules in a cluster	Specific adsorption capacity, $\mu\text{mol}/\text{m}^2$
Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (I)	19,7	0,3	65	80
Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (II)	15,9	0,2	40	13

### Обсуждение результатов

Результаты исследования каталитической активности в реакции крекинга пропана в интервале температур крекинга показывают зависимость каталитических характеристик от структуры катализатора.

Установлено, что максимальный выход этилена принадлежит катализатору Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (I). Выход этилена составляет 400 ммоль/г×с при температуре 700 °С. Затем катализатор Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (II) смещает максимум температур крекинга до 600 °С. При этом выход этилена снижается до 150 ммоль/г×с. Снижение селективности Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (II) можно объяснить наличием в структуре каталитических центров, расположенных друг от друга больше диаметра молекулы пропана. Кубическая кристаллическая структура, представленная катализаторами состава Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (II), в меньшей степени способствует протеканию реакции по механизму деструкции. Катализаторы состава Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (II) провоцируют реакцию по механизму дегидрирования.

Можно предположить, что в зависимости от поверхностной концентрации каталитических центров, адсорбция паров пропана будет завершаться образованием либо изолированных кластеров, находящихся в равновесии с насыщенным паром, либо сплошного адсорбционного слоя (пленки) на поверхности. В первом случае расстояние между центрами должно быть больше предельного размера пропанового кластера на поверхности, а ограниченное значение адсорбции должно быть пропорционально не удельной площади поверхности катализаторов, а количеству каталитических центров. Это наблюдается при синтезе Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (II). Во втором случае расстояние должно быть меньше предельного размера кластеров, а адсорбция пропорционально площади поверхности адсорбентов. Это наблюдается при синтезе Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (I). Исходя из этого, можно сделать предположение, что в зависимости от проведения синтеза получают по-разному деформированные структуры одного и того же соединения. А так как адсорбция пропана протекает по разному механизму, следует ожидать и различные продукты реакции при протекании процесса крекинга пропана. Данный метод может служить неким механизмом дизайна

новых каталитических систем на основе сложных оксидов гадолиния различного химического и фазового состава. Это также подтверждается данными низкотемпературной адсорбции азота при 77К, где в случае для образцов Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (II) наблюдается бимодальное распределение пор по размерам. Изменение структуры на кубическую в случае Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (I) (пространственная группа Fm-3m) приводит к исчезновению пор второго типа Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (I).

### Выводы

В ходе работы сложные оксиды состава Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> были синтезированы двумя принципиально разными способами. Это синтез из жидкой фазы и твердофазного синтеза. В первом случае образуется много рентгеноаморфной фазы с развитой удельной поверхностью. Это приводит к образованию большого количества каталитических центров. Это позволяет протекать реакции по механизму деструкции с образованием этилена. Во втором случае, синтез проводится с образованием упорядоченной структуры. Удельная поверхность таких систем невелика. Каталитические центры далеко друг от друга. Это приводит к реакции дегидрирования пропана с образованием пропилена.

*Публикация подготовлена при поддержке Программы РУДН «5-100»*

### Литература

1. E. B. Markova, A. S. Lyadov, and V. V. Kurilkin Features of Propane Conversion in the Presence of SmVO<sub>3</sub> and SmVO<sub>4</sub> // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, V. 90, No. 9, P. 1754–1759
2. Gurav H.R., Dama S., Samuel V., Chilukuri S. Influence of preparation method on activity and stability of Ni catalysts supported on Gd doped ceria in dry reforming of methane // J. of CO<sub>2</sub> utilization. 2017. V. 20. P. 357–367. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.06.014>
3. D. M. Ruthven, M. Hussain, and R. Desai, in Proceedings of the 4th International Conference on Fundamentals of Adsorption, Kyoto, May 17, 1992, Ed. by M. Suzuki (Kodansha, Tokyo, 1992), p. 52.

УДК 542.943-92

Кабанов М.А., Иванцова Н.А., Коваль К.А., Балакина Е.С.

## ФОТООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ОЧИСТКЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ОБЗОР

Кабанов Максим Андреевич - студент 3 курса кафедры биотехнологии,  
Иванцова Наталья Андреевна - к.х.н., доцент кафедры промышленной экологии  
Коваль Кирилл Андреевич - студент 4 курса кафедры промышленной экологии  
Балакина Екатерина Сергеевна - студент 4 курса кафедры биотехнологии  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Аннотация: Проведен аналитический обзор и сравнительная оценка применения усовершенствованных окислительных методов в процессах деструкции фенола и формальдегида в водных растворах. Определено, что если влияние связывания органических молекул с диоксидом титана очевидно в связи с известным механизмом гетерогенного фотокатализа, то влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные свойства железа и окисляемого субстрата еще до конца не изучены.*

*Ключевые слова: фотоокисление, Фентон-процесс, органические соединения, хелатирование (комплексообразование).*

## PHOTO-OXIDATIVE METHODS IN THE PURIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS. REVIEW.

Kabanov M. A., Ivantsova N. A., Koval K. A., Balakina E. S.  
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Abstract: An analytical review and a comparative evaluation of the use of improved oxidative methods in the destruction of phenol and formaldehyde in aqueous solutions were carried out. It was determined that while the effect of binding organic molecules to titanium dioxide is obvious due to the known mechanism of heterogeneous photocatalysis, the effect of complexation on the redox properties of iron and the oxidized substrate has not yet been fully revealed*

*Key words: photooxidation, Fenton process, organic compound, chelation (complexation).*

Передовые окислительные процессы (Advanced oxugen processes - AOPs), такие как фотолиз, фотокатализ, озонирование, процесс Фентона, анодное окисление, сонолиз и окисление влажным воздухом, широко применяются для удаления широкого спектра микропримесей органических загрязняющих веществ. Отдельные типы AOPs не могут обеспечить полное удаление широкого круга органических соединений из сточных вод. При совместном использовании AOPs наблюдается синергетический эффект, который позволяет производить больше гидроксильных радикалов, увеличивая тем самым степень деструкции органических соединений [1]. В представленном аналитическом обзоре будут рассмотрены отдельные AOPs и их ограничения в отношении деструкции органических соединений, содержащих различные функциональные группы. Применяемые в настоящее время AOPs подразделяются на: AOPs на основе УФ-излучения; AOPs на основе озонирования; AOPs на основе процесса Фентона; AOPs на основе электрохимических процессов; AOPs на основе сонолиза (использование ультразвука); AOPs на основе кавитации.

В соответствующих условиях, комбинированные AOPs-процессы не только инициируют ускоренную деструкцию, но и могут также привести к полной минерализации органического соединения. Множество факторов могут оказывать влияние на

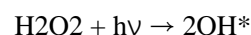
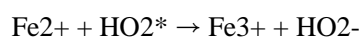
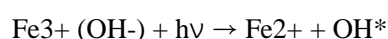
эффективность интегрированных AOPs-процессов. Химические и физические свойства воды, молекулярная структура ОС, присутствие примесных ионов, вот лишь краткий перечень условий, оказывающий влияние на процесс деструкции. Так, одновременное присутствие в воде органических ионов (например, гуминовых или фульвокислот) и неорганических ионов (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) может приводить к образованию окислительных радикалов с высоким окислительно-восстановительным потенциалом – SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>; OH<sup>\*</sup>; Cl<sup>\*</sup> и другие [2-6]. Образование радикалов, в свою очередь, дополнительно увеличивает скорость реакции окисления или, наоборот, выступает в качестве поглотителей радикалов и существенно снижает эффективность деструкции органического соединения. [1, 7].

С другой стороны, фотореакции нашли широкое применение в органическом синтезе, а некоторые фотохимические процессы происходят постоянно в живых системах (процесс фотосинтез). В работах, например [8, 9], фотоокисление с помощью диоксида титана рассматривается как альтернатива другим химическим реакциям при обработке биополимеров. Именно поэтому исследование факторов, оказывающих влияние на протекание реакции окисления, может иметь решающее значение при выборе условий процесса фото- и сонокатализа [10-14].



Наиболее наглядно AOPs можно рассмотреть на примере простых органических соединений. Так, например, в работах [15-17] были исследованы кинетика процесса фотоокисления на примере водных растворов фенола. Фенол относится к веществам, которые в определенных условиях способны образовывать полиароматические углеводороды, обладающие крайне высокой токсичностью для большинства живых систем. На основании данных свойств фенол является приоритетным загрязняющим веществом в списке USEPA с максимально допустимой концентрацией в воде порядка 0,5 мг/л. Из-за относительно высокой химической стойкости фенола традиционные методы очистки сточных вод, такие как биологическая очистка, адсорбция, не позволяют очищать воду с высокой эффективностью [18-20]. Огромное количество работ от ведущих научных коллективов со всего мира посвящены вопросам удаления фенола и его производных методами каталитического окисления на воздухе и в водных растворах, процессам Фентона, фото-Фентона и комбинированным соно-фотофентоновским процессам. Большинство исследовательских групп считают, что применение фото-Фентон процессов являются наиболее перспективным направлением очистки воды от фенола и других органических соединений [21-23]. Пероксид водорода, как основной окислитель Фентон-процесса, отличается относительно низкой стоимостью, экологичностью и высоким содержанием активного кислорода. В процессе фото-каталитического разложения пероксида водорода образуется гидроксил радикал и вода, а присутствие в воде соединений железа увеличивает выход гидроксил радикалов, обладающих крайне высоким (уступают только фтору) окислительным потенциалом  $E=2,8$  эВ, который способен разрушать большинство органических загрязняющих веществ [24]. Доза пероксида водорода, и количество катализирующих соединений  $Fe^{2+}$  оказывают прямое влияние на скорость и полноту протекания фото-Фентон процесса. Помимо увеличения стоимости затрат на процесс очистки и образования значительного количества трудно фильтруемого осадка гидроксидов/оксидов железа могут возникать эффекты адсорбции соединений железа на поверхности органических веществ, что в свою очередь влияет на кинетику процесса окисления. С целью повышения эффективности деструкции и оптимизации операционных и реагентных затрат фото-Фентон процесс оптимизируют под каждый отдельный вид стоков. Из-за сложной системы процесса каталитического разложения фото-Фентона применение подхода оптимизации по одному фактору может привести к ошибке, ввиду отсутствия возможности учесть эффекты, возникающие в результате перекрестного сопоставления отдельных параметров. В последних исследованиях [15] сообщается, что катализатор Фентон-процесса на основе оксалатов щелочных металлов может

разлагать загрязняющие вещества без корректировки pH, а также эффективен при нейтральных значениях pH. Фактически, Баутиц и Ногуэр [25] сообщили, что Fe-оксалатные катализаторы имеют более высокую каталитическую способность к генерации гидроксил радикала, чем железо из конвекционных нитратных и сульфатных солей, что, по-видимому, объясняется изменением механизма разложения пероксида водорода в присутствии органических лигандов. Все описанные данные характерны для гомогенного фото-Фентон процесса. Основным недостатком гомогенного процесса Фентона является отсутствие возможности регенерации катализатора, а также образованием значительного количества железосодержащего шлама, который необходимо эффективно извлечь из обработанной воды и утилизировать. Таким образом, для решения указанной проблемы был применен гетерогенный катализ с использованием закрепленного твердого катализатора разложения пероксида водорода [26]. Процесс гетерогенного катализа отличается относительно низкой по сравнению с гомогенным катализом скоростью, за счет диффузионного сопротивления реагентов в порах, а также проблемы массопереноса продуктов окисления из пор в раствор. Для минимизации подобных трудностей может быть применена кислотная модификация материала-носителя для катализатора. Процесс модификации позволяет раскрыть поры и увеличивает площадь поверхности контакта, а также снижает или устраняет диффузионные сопротивления в катализаторах. Механизм фотоокисления с помощью Фентон-процесса выглядит как [27]:



В данной схеме мы видим на 1-4 стадиях образование катионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , которые, способны связываться в комплексные соединения с широким диапазоном констант устойчивости. В результате комплексообразования возможно незначительное увеличение скорости и степени фотоокисления исследуемого органического соединения. С учетом приведенных выше данных о влиянии оксалата на эффективность процесса можно сделать вывод, что пусть и незначительное, но связывание, может изменить эффективность процесса и, что вполне вероятно, избежать каких-либо дополнительных процессов для регенерации катализатора и разделения реакционной смеси. Также вполне возможно, что косвенное влияние и связывание катионов может повлиять на свойство окисляемого субстрата (например, на редокс-потенциал).

Вторым по распространенности после фенола органическим загрязняющим веществом является

формальдегид. Формальдегид (НСНО), выделяющийся из строительных, отделочных материалов и потребительских товаров, является одним из доминирующих летучих органических соединений (ЛОС), обнаруживаемых в помещении. Формальдегид способствует появлению злокачественных новообразований носа, оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, а также может вызывать аллергические кожные реакции. Ввиду возрастающего внимания к проблеме воздействия НСНО на человека, процессы снижения уровня НСНО обретают высокий практический интерес. Особую актуальность имеют процессы удаления НСНО при низких и комнатных температурах [28]. Ряд исследований, связанных с удалением НСНО из водных сред, проведены с использованием перманганата калия, активированного угля, оксида алюминия и др. веществ [29]. Процессы адсорбции показали высокую эффективность, однако низкое время защитного действия и необходимость регенерации/утилизации адсорбентов существенно снижают практическую ценность данного метода [30-32]. Каталитическое окисление – одна из наиболее перспективных технологий борьбы с выбросами ЛОС, поскольку конечными продуктами реакции при оптимальных условиях (катализатор, скорость, температура и концентрация) являются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Обычно в качестве катализатора используют благородный металл (Pt, Pd, Rh и Au) или оксиды металлов (Ag, Cu, Cr и Mn). Авторами [33-35] обнаружено, что серебро-твердый оксид церия был активен в процессах окислительной деструкции НСНО выше  $150.8\text{ }^\circ\text{C}$ . В статьях [36, 37] встречается информация о высокоэффективном катализаторе на основе Pt/TiO<sub>2</sub>, на котором полное окисление НСНО может протекать при комнатной температуре. Было отмечено, что TiO<sub>2</sub> может стать высокоэффективным и перспективным катализатором для процессов низкотемпературного окисления НСНО, где происходит непосредственное связывание субстрата с катализатором в рамках активных центров. На основании представленных данных, можно сделать вывод, что именно степень взаимодействия субстрата с поверхностью будет оказывать прямое влияние на полноту деструкции НСНО.

Таким образом, если влияние связывания органических молекул с диоксидом титана очевидно в связи с известным механизмом гетерогенного фотокатализа, то влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные свойства железа и окисляемого субстрата еще до конца не выявлено. Комплексообразование влияет на физико-химические свойства реагентов и продуктов, тем самым влияя на кинетику и механизм процесса окисления (меняется потенциал соединений). Однако работы по фотокаталитическому окислению и его применению по-прежнему ведутся и многие его аспекты, преимущества и недостатки еще подлежат выяснению.

### Список литературы

1. Tufail A., Price W.E., Hai F.I. A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: A voyage from individual to integrated processes // *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 260. P. 127.
2. Varanasi L. et al. Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-Based advanced oxidation processes // *Water Res.* Elsevier, 2018. Vol. 135. P. 22–30.
3. Asghar A., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review // *J. Clean. Prod.* Elsevier, 2015. Vol. 87. P. 826–838.
4. Wang J.L., Xu L.J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* Taylor & Francis, 2012. Vol. 42, № 3. P. 251–325.
5. Anipsitakis G.P., Dionysiou D.D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt // *Environ. Sci. Technol.* ACS Publications, 2003. Vol. 37, № 20. P. 4790–4797.
6. Yang Y. et al. Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: a novel advanced oxidation process // *Environ. Sci. Technol.* ACS Publications, 2015. Vol. 49, № 12. P. 7330–7339.
7. Jiang L., Wang Y., Feng C. Application of photocatalytic technology in environmental safety // *Procedia Eng.* 2012. Vol. 45. P. 993–997.
8. Chen X. et al. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticle using biological renewable resource of un-modified lignin as a template // *Microporous Mesoporous Mater.* Elsevier, 2016. Vol. 223. P. 145–151.
9. Yasuda M. et al. The effect of TiO<sub>2</sub>-photocatalytic pretreatment on the biological production of ethanol from lignocelluloses // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Elsevier, 2011. Vol. 220, № 2–3. P. 195–199.
10. Kaur N. Photochemical reactions as key steps in five-membered N-heterocycle synthesis // *Synth. Commun.* 2018. Vol. 48, № 11. P. 1259–1284.
11. Yong C., Feng W. Environmental photochemistry: theory and application // *Res. J. Chem. Environ.* 2011. Vol. 15, № 2. P. 1–3.
12. Puicharla R. et al. A persistent antibiotic partitioning and co-relation with metals in wastewater treatment plant - Chlortetracycline // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. Vol. 2, № 3, P. 25–30.
13. Elmolla E.S., Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis // *Desalination*. Elsevier, 2010. Vol. 252, № 1–3. P. 46–52.
14. Chen Y. et al. Photodegradation of tetracycline and formation of reactive oxygen species in aqueous tetracycline solution under simulated sunlight irradiation

- // J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier, 2008. Vol. 197, № 1. P. 81–87.
15. Ayodele O.B., Lim J.K., Degradation of phenol in photo-Fenton process by phosphoric acid modified kaolin supported ferric-oxalate catalyst: optimization and kinetic modeling // Chem. Eng. J. Elsevier, 2012. Vol. 197. P. 181–192.
16. Duesterberg C.K., Waite T.D. Process optimization of fenton oxidation using kinetic modeling // Environ. Sci. Technol. 2006. Vol. 40, № 13. P. 4189–4195.
17. Ivantsova N.A., Panicheva D.A., Kuznetsov O.Y. Oxidative Destruction of Phenol in Aqueous Solution by Cotreatment with UV Radiation and Hydrogen Peroxide // High Energy Chem. Springer, 2020. Vol. 54, № 1. P. 10–14.
18. Dąbrowski A. et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review // Chemosphere. Elsevier, 2005. Vol. 58, № 8. P. 1049–1070.
19. Soto M.L. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review // J. Food Eng. Elsevier, 2011. Vol. 105, № 1. P. 1–27.
20. Kulkarni S.J., Kaware J.P. Review on research for removal of phenol from wastewater // Int. J. Sci. Res. Publ. 2013. Vol. 3, № 4. P. 1–5.
21. Babuponnusami A., Muthukumar K. Degradation of phenol in aqueous solution by fenton, sono-fenton and sono-photo-fenton methods // Clean–Soil, Air, Water. Wiley Online Library, 2011. Vol. 39, № 2. P. 142–147.
22. Feng H.E. Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process // J. Zhejiang Univ. A. Springer, 2004. Vol. 5, № 2. P. 198–205.
23. Esproa C., Marini S., Galvagno S. New Perspectives in Removal of Organic Pollutants from Industrial Wastewater mediated by the Fenton Process // Int. J. Appl. Eng. Res. 2017. Vol. 12, № 14. P. 4356–4364.
24. Burek B.O., Bahnemann D.W., Bloh J.Z. Modeling and optimization of the photocatalytic reduction of molecular oxygen to hydrogen peroxide over titanium dioxide // ACS Catal. ACS Publications, 2018. Vol. 9, № 1. P. 25–37.
25. Bautitz I.R., Nogueira R.F.P. Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process // Catal. today. Elsevier, 2010. Vol. 151, № 1–2. P. 94–99.
26. Lv H. et al. Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework // J. Mol. Catal. A Chem. Elsevier, 2015. Vol. 400. P. 81–89.
27. Nitoi I., Oncescu T., Oancea P. Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process // J. Ind. Eng. Chem. Elsevier, 2013. Vol. 19, № 1. P. 305–309.
28. Fang R. et al. Effect of redox state of Ag on indoor formaldehyde degradation over Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst at room temperature // Chemosphere. Elsevier, 2018. Vol. 213. P. 235–243.
29. Moussavi G., Yazdanbakhsh A., Heidarizad M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O<sub>3</sub>/MgO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process integrated with the biological treatment // J. Hazard. Mater. Elsevier, 2009. Vol. 171, № 1–3. P. 907–913.
30. Wen Q. Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde // Bioresour. Technol. Elsevier, 2011. Vol. 102, № 2. P. 942–947.
31. Salman M. Removal of formaldehyde from aqueous solution by adsorption on kaolin and bentonite: a comparative study // Turkish J. Eng. Environ. Sci., 2012. Vol. 36, № 3. P. 263–270.
32. Boonamnuayvitaya V., Sae-ung S., Tanthapanichakoon W. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde // Sep. Purif. Technol. Elsevier, 2005. Vol. 42, № 2. P. 159–168.
33. Imamura S. Oxidative decomposition of formaldehyde on silver-cerium composite oxide catalyst // Catal. Letters. Springer, 1994. Vol. 24, № 3. P. 377–384.
34. Ma L. et al. Ag/CeO<sub>2</sub> nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation // Appl. Catal. B Environ. Elsevier, 2014. Vol. 148. P. 36–43.
35. Ma L. et al. Sodium-promoted Ag/CeO<sub>2</sub> nanospheres for catalytic oxidation of formaldehyde // Chem. Eng. J. Elsevier, 2018. Vol. 350. P. 419–428.
36. Nie L. et al. Enhanced performance of NaOH-modified Pt/TiO<sub>2</sub> toward room temperature selective oxidation of formaldehyde // Environ. Sci. Technol. ACS Publications, 2013. Vol. 47, № 6. P. 2777–2783.
37. Zhu X. et al. Halogen poisoning effect of Pt-TiO<sub>2</sub> for formaldehyde catalytic oxidation performance at room temperature // Appl. Surf. Sci. Elsevier, 2016. Vol. 364. P. 808–814.

УДК 628.316.13

Кузин Е.Н., Носова Т.И., Любушкин Т.Г., Чернышев П.И.

## ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ КОАГУЛЯНТЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Кузин Евгений Николаевич** – к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии

**Носова Татьяна Игоревна** – магистр группы МЭ – 11 кафедры промышленной экологии

**Любушкин Тимофей Геннадьевич** – студент группы 4-21 кафедры промышленной экологии

**Чернышев Павел Иванович** – аспирант кафедры промышленной экологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20. zaicevaaleksandra95@gmail.com

*Очистка сточных вод гальванического производства – сложная и актуальная задача. В рамках работы предложена технология получения комплексных титансодержащих коагулянтов в процессе восстановления некондиционных (загрязненных соединениями кремния) водных растворов тетрахлорида титана металлическим железом. Установлено положительное влияние соединений титана на эффективность процессов восстановления хрома (VI), а также на процессы седиментации и фильтрации образующихся осадков. Доказана высокая эффективность комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод от соединений хрома (VI). Подтверждена высокая перспективность применения комплексных титансодержащих реагентов в процессах очистки сточных вод гальванического производства*

**Ключевые слова:** комплексный коагулянт, восстановление, седиментация, соединения хрома (VI).

## TITANIUM-CONTAINING COAGULANTS IN THE PROCESSES OF WASTE WATER PURIFICATION OF GALVANIZED PRODUCTION

Kuzin E. N., Nosova T. I., Lubushkin T. G., Chernishev P. I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Wastewater treatment for galvanic production is a complex and urgent task. Within the framework of this work, a technology for obtaining complex titanium-containing coagulants in the process of reducing substandard (contaminated with silicon compounds) aqueous solutions of titanium tetrachloride with metallic iron is proposed. The positive effect of titanium compounds on the efficiency of chromium (VI) reduction processes, as well as on the processes of sedimentation and filtration of the resulting sediments, has been established. The high efficiency of complex titanium-containing coagulants in wastewater treatment processes from chromium (VI) compounds has been proven. The high prospects of using complex titanium-containing reagents in wastewater treatment processes have been confirmed. electroplating*

**Key words:** complex coagulant, reduction, sedimentation, chromium (VI) compounds.

### Введение

Вопросам очистки сточных вод уделяется достаточно большое внимание. Особую опасность для окружающей среды представляют сточные воды гальванического производства. Нестабильность состава, экстремально низкие (кислотные стоки) значения pH, наличие огромных концентраций тяжелых металлов (Cu, Ni, Cd и др.). Помимо вышеперечисленного сточные воды гальванического производства могут содержать соединения хрома (VI), крайне токсичного и обладающего канцерогенными свойствами металла. Еще одной проблемой, связанной с гальваническими стоками, являются сточные воды процессов нанесения покрытий с использованием циансодержащих электролитов.

Типовая технологическая схема очистки сточных вод включает в себя разделение потоков сточных вод на:

- Циансодержащие сточные воды
- Хромсодержащие сточные воды
- Кислотно-щелочные сточные воды

Хром содержащие сточные воды проходят стадию восстановления, циансодержащие сточные воды проходят стадию окисления цианидов до тиоцианатов, а затем все стоки смешиваются с кислотно-щелочными водами и направляются на нейтрализацию и осаждение с последующей доочисткой [1].

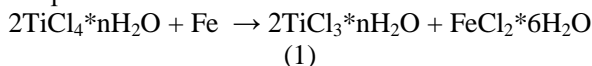
Одной из распространённых проблем, связанных с очисткой хромсодержащих сточных вод, является выбор наиболее удобного с технологической точки зрения реагента-восстановителя. Обычно в качестве восстановителя применяют соли сернистой кислоты (бисульфиты и сульфиты щелочных металлов) или реагенты на основе соединений железа (соли железа (II) или металлическое железо в процессах его анодного растворения или гальванокоагуляции) [2-3]. В последнее время стала появляться информация о высокой эффективности соединений титана (III) в качестве восстановителя [4]. Реагенты на основе соединений титана эффективны в широком диапазоне pH, требуют минимального количества восстановителя (90 % от стехиометрически

необходимого) и могут оказывать положительный эффект на дальнейшие процессы коагуляции взвешенных веществ [5-8].

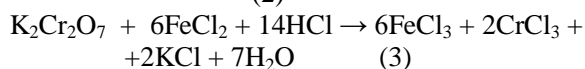
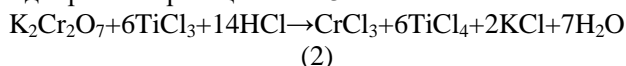
### Методика эксперимента

Основной целью работы является оценка возможности синтеза и использования комплексных железо-титановых реагентов в процессах очистки модельной воды от соединений хрома (VI).

Коагулянт-восстановитель получали обработкой железной стружки 40 %-ным водным раствором тетрахлорида титана (не кондиционный, с примесью кремния) при температуре 65 - 70° С в течение 30 минут по реакции 1. Непрореагировавшую стружку отделяли фильтрованием.



В качестве модельной воды брали водопроводную воду с добавкой соединений металлов в количестве 10 мг/л по Cr (VI). Содержание ионов хрома (VI) определяли на спектрофотометре DR 2800 (HACH USA) и на атомно-эмиссионном спектрометре «СпектроСкай». Содержание взвешенных веществ измеряли на турбидиметре-мутномере HANNA HI 98703 (USA). Пробную коагуляцию проводили на лабораторном флокуляторе VELP 4. Дозировки реагента подбирали по реакциям 2 и 3.



### Результаты и их обсуждение.

Химический состав полученного образца комплексного коагулянта-восстановителя представлен в таблице 1.

Таблица 1.

#### Химический состав реагента

Основной компонент	TiCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>
Содержание в растворе, %	14,9	6,7	20.1

Из данных таблицы 1 видно, что в процессе реакции большая часть тетрахлорида титана переходит в форму TiCl<sub>3</sub>, при этом в растворе накапливаются хлориды железа (II) суммарным содержанием восстановителей до 22 % масс. В растворе также присутствует частично гидролизированный тетрахлорид титана, отвечающий за коагуляционные свойства.

Следующим этапом стала оценка эффективности полученного реагента на модельной сточной воде. В качестве образцов сравнения использовали хлорид титана (III) (ОСЧ) и хлорид железа (II) (производства Kemira). Данные по эффективности очистки (остаточные концентрации) представлены на рисунке 1.

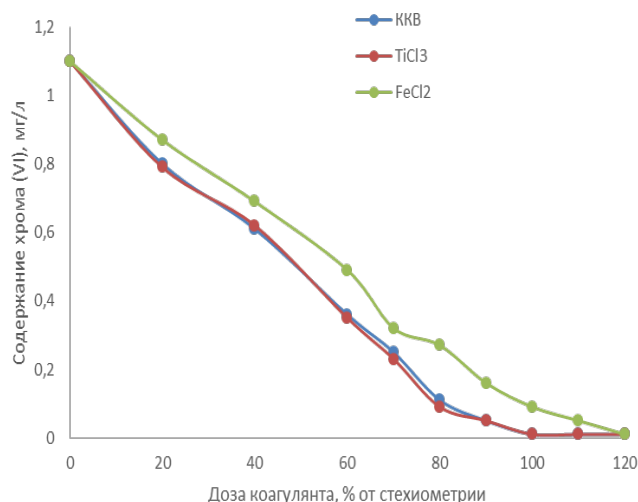


Рисунок 1. Остаточные концентрации хрома (VI).

Из данных рисунка 1 видно, что образец титансодержащего коагулянта-восстановителя позволит эффективно очищать воду от ионов хрома (VI) уже при 80 – 90 % от стехиометрического количества, что объясняется в первую очередь параллельно протекающими реакциями восстановления (хлорид титана (III) и железа (II)) и коагуляции (тетрахлорид титана, треххлористый титан и треххлористое железо).

При визуальном наблюдении было отмечено, что добавка соединений титана к соединениям железа позволяет повысить скорость осаждения и фильтрации образующихся коагуляционных шлам. Данные по скорости фильтрации и седиментации осадков представлены в таблице 2.

Таблица 2.

#### Параметры процесса седиментации и фильтрации осадка

Реагент	Скорость фильтрации, мл/мин	Время осаждения, сек
TiCl <sub>3</sub>	50	112
FeCl <sub>2</sub>	55	93
ККВ	74	65

Из данных таблицы 1 видно, что добавка соединений титана к традиционным коагулянтам позволяет увеличить скорость осаждения и фильтрации осадков примерно на 20 %. Наблюдаемые явления объясняются процессами специфического гидролиза солей титана с образованием продуктов с развитой поверхностью [9-10].

#### Заключение.

В результате экспериментов было установлено, что комплексные коагулянты-восстановители полученные на основе некондиционного тетрахлорида титана по своей

эффективности превосходят традиционные реагенты в процессах очистки сточных вод гальванического производства от соединений хрома (VI). Внедрение комплексных титансодержащих реагентов позволит значительно повысить эффективность очистки и сделать шаг к организации оборотного водоснабжения [11-13]

#### Список использованной литературы

1. Виноградов С.С. «Экологически безопасное гальваническое производство» – Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". М., 2002. – 352 с.
2. Vemula Madhavi, Ambavaram Vijay Bhaskar Reddy, Kalluru Gangadhara Reddy, Gajulapalle Madhavi et.al. An overview on research trends in remediation of chromium // *Research Journal of Recent Sciences*. –2013. –Vol.2 (1). –P. 71–83.
3. Prasad P., Das C., Golder A. Reduction of Cr(VI) to Cr(III) and removal of total chromium from wastewater using scrap iron in the form of zerovalent iron (ZVI): Batch and column studies // *Can. J. Chem. Eng.*. 2011. (89). No6. P/ 1575-1582. 37.
4. Kuzin E.N., Chernyshev P.I., Vizen N.S., Krutchinina N.E., The Purification of the Galvanic Industry Wastewater of Chromium (VI) Compounds Using Titanium(III) Chloride // *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, Vol. 88, No. 13, pp. 2954–2957
5. Shon H., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M., Kim J., Cho D., Kim J.H., Preparation and characterization of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) from sludge produced by TiCl<sub>4</sub> flocculation with FeCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> coagulant aids in wastewater, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) P. 1525–1543 doi.org/10.1080/01496390902775810
6. Измайлова, Н.Л. Исследование коагулирующей способности композиционных коагулянтов на основе солей титана и алюминия по отношению к компонентам бумажной массы / Н.Л. Измайлова // Тезисы конференции XVII МЭСК – 2012 «Экология России и сопредельных территорий». Том 1.: Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2012. – С. 109 – 110.
7. Kuzin E. N., Krutchinina N. E. Purification of circulating and waste water in metallurgical industry using complex coagulants // *CIS Iron and Steel Review* — Vol. 18 (2019), pp. 72–75
8. Кузин Е.Н., Аверина Ю. М., Курбатов А. Ю., Сахаров П. А, Очистка сточных вод гальванического производства с использованием комплексных коагулянтов-восстановителей // Цветные металлы. Москва 2019. N10.- С.91-96
9. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов - М.: ИКЦ «Академкнига». 2007.
10. Wang T.-H., Navarrete-López A.M., Li S., Dixon D.A., Gole J.L. Hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>: Initial steps in the production of TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114 (28). pp. 7561–7570. DOI: 10.1021/jp102020h.
11. Аверина Ю.М., Калякина Г.Е., Меньшиков В.В., Капустин Ю.И., Болдырев В.С. Проектирование процессов нейтрализации хромо- и циансодержащих сточных вод на примере гальванического производства // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. 2019. № 3 (84). С. 70-80.
12. Капустин Ю.И., Калякина Г.Е., Аверина Ю.М., Зверева О.В. Экономический расчет реагентного метода очистки сточных вод гальванических производств // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 8 (204). С. 63-64.
13. Комягин Е.А., Мынин В.Н., Ляпин И.Ф., Аверина Ю.М., Лопатюк Ю.Ю., Терпугов Г.В., Терпугов Д.Г. Пути решения проблемы очистки сточных вод от тяжелых и радиоактивных металлов // Экология и промышленность России. 2008. № 11. С. 21-23.

УДК 628.161.3

Зайцева А. Д., Гавва М. А., Азопков С.В., Кузин Е. Н.

## КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ ЧАЯ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДОБАВОК

**Зайцева Александра Дмитриевна** студент группы МЭ - 21 кафедры промышленной экологии

**Гавва Мария Алексеевна** студент группы Э - 33 кафедры промышленной экологии

**Азопков Сергей Валерьевич**, заведующий лабораторией кафедры промышленной экологии;

**Кузин Евгений Николаевич** – к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20 sergej.azopkov@mail.ru

*Очистка сточных вод производств чая и пищевых ароматизаторов является актуальной задачей. Традиционные реагенты на основе соединений железа или алюминия могут быть не эффективны, или их большой расход будет существенно повышать стоимость процесса очистки. В ходе работы была проведена оценка эффективности очистки сточных вод вышеуказанных производств с использованием традиционных коагулянтов (оксихлорида алюминия) и комплексного титансодержащего реагента. Установлено, что добавка соединений титана позволяет снизить эффективную дозу традиционного коагулянта практически в 2 раза, при этом потеря эффективности очистки не превышает 5 %.*

**Ключевые слова:** производство сыпучих чаев, комплексный коагулянт, очистка сточных вод.

## COAGULATION TREATMENT OF WASTE WATER FROM TEA AND AROMATIC ADDITIVES PRODUCTION

Zaitseva A. D., Gavva M. A., Azopkov S. V., Kuzin E. N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Wastewater treatment of tea and food flavoring plants is an urgent task. Traditional reagents based on iron or aluminum compounds may not be effective, or their high consumption will significantly increase the cost of the purification process. During the work, the efficiency of wastewater treatment of the above-mentioned industries was evaluated using traditional coagulants (aluminum oxchloride) and a complex titanium-containing reagent. It was found that the addition of titanium compounds can reduce the effective dose of traditional coagulant by almost 2 times, while the loss of cleaning efficiency does not exceed 5 %.*

**Keywords:** production of loose teas, complex coagulant, wastewater treatment.

Производство сыпучих чаев и ароматических добавок – область, которая является актуальной и на сегодняшний день. Несмотря на простоту организации сбора и производства чаев, вопрос водоочистки с целью минимизации воздействия на окружающую среду сточными водами все так же востребован.

В настоящее время рынок сыпучих чаев и ароматических добавок очень разнообразен. Даже в классическом черном чае присутствуют определенные количества ароматических, вкусовых и колорирующих добавок. В результате сброса неочищенных сточных вод производства чаев в водоемы происходит антропогенное загрязнение водного объекта, а именно: увеличение содержания растворенных органических веществ (показатель ХПК), повышение цветности и содержания взвешенных частиц.

Одним из наиболее распространенных методов очистки сточных вод является физико-химическая обработка, и ее частный случай - коагуляция. В качестве традиционных коагулянтов чаще всего применяют соединения железа или алюминия. Существенными недостатками данных реагентов являются низкая эффективность очистки при низких

температурах и значительные объемы образующихся коагуляционных шламов [1]. В последнее время все чаще появляется информация о высокой эффективности комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод различного происхождения [2-4].

Основной целью данной работы являлась оценка эффективности реагентной очистки сточных вод производства чаев и ароматизаторов перед сбросом воды на городские сооружения глубокой биологической очистки.

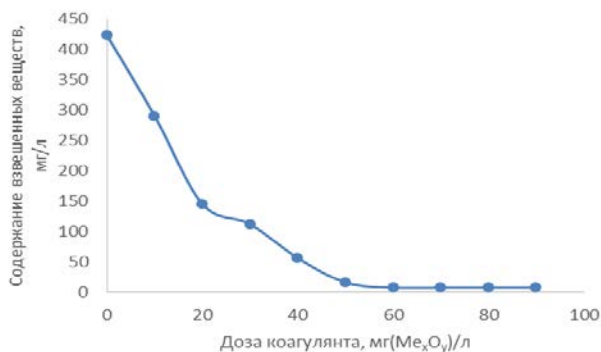
Сточная вода, используемая в экспериментах, была отобрана на пищевом производстве Калужской области и характеризовалась кислым запахом, красновато-малиновым цветом, рН 7,05, содержанием взвешенных веществ – 423 мг/л, цветностью - 249 град и ХПК – 1495 мг(О)/л.

В качестве базового образца коагулянта был выбран традиционный реагент оксихлорид алюминия (ОХА), а в качестве альтернативы – комплексный титансодержащий реагент на основе традиционного ОХА, модифицированного продуктами гидролиза соединений титана (титанил сульфат [5]) в количестве до 10 % масс. [6]. Эффективность коагуляционной очистки оценивали



по изменению содержания взвешенных веществ (фотометрия при длине волны 490 нм).

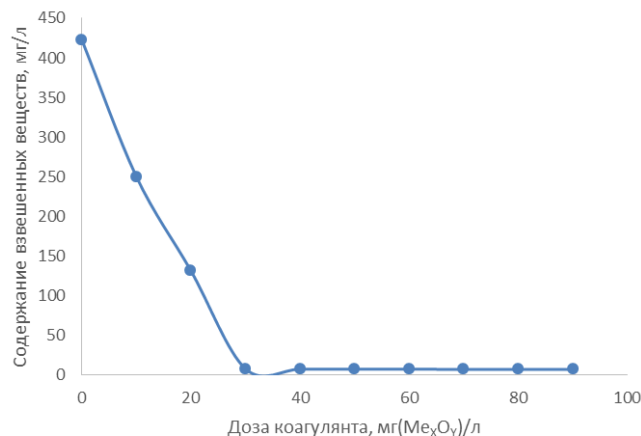
На первом этапе исследований была подобрана эффективная доза ОХА. Данные по эффективности коагуляционной очистки с использованием коагулянта ОХА представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1. Эффективность очистки сточной воды при использовании ОХА.**

Из данных графика рисунка 1 видно, что максимальная эффективность очистки воды достигается при дозе коагулянта 60 мг/л, при этом дальнейшее увеличение дозы коагулянта практически не влияет на эффективность очистки.

На следующем этапе эксперимента была проведена оценка эффективности применения комплексного титансодержащего коагулянта. Полученные в результате экспериментов данные представлены на рисунке 2.



**Рисунок 2. Эффективность очистки сточной воды при использовании комплексного титансодержащего коагулянта.**

Из данных диаграммы рисунка 2 видно, что максимальная эффективность очистки достигается при дозе комплексного титансодержащего реагента эквивалентной 30 мг(Ме<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)/л. Суммарная эффективность очистки по взвешенным веществам при этом примерно на 5 % ниже, чем при использовании чистого оксихлорида алюминия. Данные по сравнению остаточных концентраций загрязняющих веществ при использовании различных реагентов представлены в таблице 1.

**Таблица 1.**

Сравнение эффективности очистки

Коагулянт	Эффективная доза мг (Ме <sub>x</sub> O <sub>y</sub> )/л	ХПК, Мг(О)/л	Взвеш. вещества	Цветность, град	pH
Исходная вода	-	1495	423	249	7.05
ОХА	60	920	7,1	56	6,78
ОХА+Ti	30+5	949	7,6	59	6,85

Из данных таблицы видно, что по суммарной эффективности комплексные титансодержащие реагенты незначительно уступают оксихлориду алюминия, при этом эффективная доза комплексного титансодержащего коагулянта в среднем в 2 раза ниже, чем у ОХА. Также в рамках эксперимента было визуально замечено, что при использовании комплексного титансодержащего реагента образующиеся хлопья отличались высокой скоростью седиментации и фильтрации, а коагуляционный шлам был более плотный. Данное явление, так же, как и процессы повышения эффективности очистки при сокращении дозы основного коагулянта, объясняются специфическими явлениями гидролиза соединений титана [7-9].

На основании полученных в результате работы данных был сделан вывод о высокой перспективности титансодержащих реагентов в процессах очистки сточных вод производства чаев и ароматизаторов. Несмотря на незначительное

снижение эффективности (менее 5 %), удалось снизить эффективную дозу коагулянта почти в два раза, что окажет положительный эффект на стоимость процесса коагуляционной очистки.

Ввиду отсутствия возможности очистки воды до нормативов ПДК, прошедшие очистку любым из исследованных реагентов сточные воды, будут направляться на доочистку на городские сооружения глубокой биологической очистки.

#### **Благодарности**

Авторский коллектив авторов хотел бы выразить благодарность научным руководителям заведующему кафедрой промышленной экологии д.т.н., проф. Кручининой Наталии Евгеньевне и доценту кафедры промышленной экологии, к.т.н. Кузину Евгению Николаевичу.

#### **Список литературы**

1. Гетманцев С. В., Нечаев И. А., Гандурина Л. В. Очистка производственных сточных вод



- коагулянтами и флокулянтами. М.: «АСВ», 2008. 271 с.
- Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. Оценка эффективности использования комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод машиностроительного производства // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 10 С. 140 – 146
  - Кузин Е.Н., Аверина Ю. М., Курбатов А. Ю, Сахаров П. А, Очистка сточных вод гальванического производства с использованием комплексных коагулянтов-восстановителей // Цветные металлы. Москва 2019. N10.- С.91-96
  - Kuzin E. N., Krutchinina N. E. Purification of circulating and waste water in metallurgical industry using complex coagulants // CIS Iron and Steel Review — Vol. 18 (2019), pp. 72–75
  - Измайлова Н.Л. Исследование коагулирующей способности композиционных коагулянтов на основе солей титана и алюминия по отношению к компонентам бумажной массы // Тезисы конференции XVII МЭСК – 2012 «Экология России и сопредельных территорий». Том 1.: Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2012. – С. 109 – 110.
  - Shon H., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M., Kim J., Cho D., Kim J.H. Preparation and characterization of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) from sludge produced by TiCl<sub>4</sub> flocculation with FeCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> coagulant aids in wastewater. Sep. Sci. Technol. 2009. 44. P. 1525–1543. DOI: 10.1080/01496390902775810.
  - Измайлова Н.Л., Лоренцсон А.В. Исследование гидролиза разбавленных водных растворов TiOSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и TiCl<sub>4</sub> и электроповерхностных свойств образующихся продуктов// Тезисы VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев -2012» - СПб: Издательство Соло, 2012. – С. 205 – 207.
  - Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов - М.: ИКЦ «Академкнига». 2007.
  - Wang T.-H., Navarrete-López A.M., Li S., Dixon D.A., Gole J.L. Hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>: Initial steps in the production of TiO<sub>2</sub>. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114 (28). pp. 7561–7570.

УДК 621.3.032.35, 544.774.2

Суслова Е.Н., Худеев И.И., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЛЮМИНОФОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

**Суслова Екатерина Николаевна**, аспирант 1 года обучения по направлению подготовки 18.06.01 Химическая технология, старший лаборант Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; e-mail: suslova.ekaterina.nik@mail.ru;

**Худеев Илларион Игоревич**, аспирант 3 года обучения по направлению подготовки 18.06.01 Химическая технология, ведущий инженер Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

**Лебедев Артем Евгеньевич**, к.т.н., старший научный сотрудник Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

**Меньшутина Наталья Васильевна**, д.т.н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов, руководитель Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

*Описана методика получения новых функциональных люминофорных материалов на основе аэрогелей оксида алюминия. Исследованы физические и фотолюминесцентные характеристики полученных материалов.*

**Ключевые слова:** люминофорные соединения, люминофорные материалы, аэрогель на основе оксида алюминия, фотолюминесценция, сверхкритическая сушка.

## INVESTIGATION OF THE PROCESS OF OBTAINING NEW FUNCTIONAL LUMINOPHORE MATERIALS USING ALUMINA AEROGELS

Suslova E.N., Khudeev I.I., Lebedev A.E., Menshutina N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*A procedure for the preparation of new functional luminophore materials based on alumina aerogels is described. The physical and photoluminescent characteristics of the materials obtained are investigated.*

**Keywords:** luminophore compounds, luminophore materials, alumina aerogel, photoluminescence, supercritical drying.

### Введение

Люминофоры – это соединения, способные поглощать электромагнитное излучение и преобразовывать его в световое излучение. Благодаря этому люминофорные соединения применяются при производстве энергосберегающих источников света [1], белых светодиодов [2], медицинских люминесцентных меток [3], биосенсоров [4], панелей плазменных дисплеев [5]. При получении таких устройств важно использовать высокочистые люминофорные соединения. Для сохранения их чистоты при транспортировке люминофорные соединения внедряют в матрицу-носитель для защиты от воздействия внешней среды. В качестве матриц-носителей широко используются металл-органические каркасные структур (MOF – metal-organic framework) [6]. Но MOF не выдерживают долгого воздействия высоких температур, поэтому появляется необходимость использования структур, сформированных из неорганических соединений. Неорганические аэрогели являются перспективными материалами для использования в качестве матриц-носителей, так как они обладают низкой плотностью, высокой

пористостью и площадью удельной поверхности [7,8]. Аэрогели на основе оксидов металлов отличаются температурной стойкостью. В работах [9,10] изучено влияние термической обработки на аэрогели на основе оксида алюминия. Было выявлено, что при повышенных температурах указанные материалы сохраняют свои структурные и теплофизические характеристики.

Получение аэрогелей на основе оксида алюминия состоит из двух основных этапов: получения гелей и их сверхкритическая сушка. Получение гелей осуществляется с применением золь-гель процесса [11,12] в ходе которого осуществляется поэтапное создание структуры. Для внедрения люминофорных соединений в гели из оксида алюминия необходима дополнительная стадия процесса, а именно замена растворителя в порах гелей, так как люминофорные соединения имеют ограниченную растворимость во многих растворителях. К тому же, выбранный растворитель должен неограниченно смешиваться со сверхкритическим флюидом при сверхкритической сушке. После замены растворителя гели помещаются в раствор люминофора и выбранного растворителя, где люминофорные соединения диффундируют в

поры гелей и адсорбируются на их поверхности. Завершающим и наиболее важным этапом получения аэрогелей является сверхкритическая сушка гелей. В качестве сверхкритического флюида используется диоксид углерода, так как он не токсичен, не горюч, дешев и доступен, к тому же он имеет низкие критические параметры ( $T_{кр} = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{кр} = 7.3\text{ МПа}$ ). При получении аэрогеля с помощью сверхкритической сушки происходит удаление растворителя из геля без структурных изменений каркаса. Это возможно благодаря сверхкритическому состоянию системы «органический растворитель - диоксид углерода», которая образуется в ходе процесса, так как внутри геля не образуется граница раздела фаз, которая приводит к возникновению сил поверхностного натяжения. В качестве растворителя используются вещества, образующие гомогенную систему со сверхкритическим диоксидом углерода, такие как метиловый спирт, этиловый спирт, изопропиловый спирт, ацетон, гексан. Процесс сверхкритической сушки можно разделить на четыре этапа. На первом этапе происходит набор давления в системе и переход бинарной системы «растворитель - диоксид углерода» в сверхкритическое состояние. Следующими этапами являются вытеснение органического растворителя из свободного объема реактора и дальнейшее замещение растворителя внутри геля на сверхкритический диоксид углерода. Завершающий этап - изотермическое расширение или сброс давления в системе. Данный вид сушки гелей позволяет сохранить особые свойства конечного материала, его высокую пористость, удельную поверхность и малый размер пор.

Методика получения

Для получения гелей на основе оксида алюминия в качестве прекурсора использовался гексагидрат хлорида алюминия ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), гелирующего агента – эпихлоргидрин, растворителя – этиловый спирт. В качестве люминофорного соединения использовался трис (8-гидроксихинолинато) алюминия ( $\text{Alq}_3$ ).

Гексагидрат хлорида алюминия растворяли в этиловом спирте и воде при перемешивании на магнитной мешалке в течение 150 мин. Далее для проведения процесса гелеобразования к полученному раствору добавляли эпихлоргидрин и смесь перемешивали в течение 10 мин. Затем смесь переливали в пластиковые цилиндрические формы для гелирования. Реакционную смесь выдерживали в формах в течение 24 ч. Сформированный гель помещали в этиловый спирт на 24 часа для

завершения реакций. После чего проводили замену этилового спирта на ацетон 4 раза через каждые 24 ч для удаления остаточного содержания воды в гелях. Объемное соотношение гелей к ацетону составляло 1:4. Замена этилового спирта на ацетон проводилась, так как при получении гелей использовался 95 % этиловый спирт. Содержание воды является недопустимым для проведения процесса сверхкритической сушки, так как вода не смешивается со сверхкритическим диоксидом углерода. К тому же, замена растворителя в порах гелей необходима для дальнейшего внедрения люминофорных соединений, так как они имеют ограниченную растворимость во многих растворителях, в том числе в этиловом спирте.

Для внедрения  $\text{Alq}_3$  на поверхности пор гели помещаются в 0.5% масс. раствор  $\text{Alq}_3$  в ацетоне. Объем раствора должен превышать объем гелей в 2 раза. Пробирка с образцами ставится на шейкер на 6 часов. После перемешивания пробирку оставляют на ночь для полного диффундирования раствора в поры гелей.

Полученные гели с внедренными люминофорными соединениями загружаются в аппарат установки для сверхкритической сушки, представленная в статье [13]. Аппарат герметизируется и в него подается сжиженный диоксид углерода, после чего с помощью насоса установки внутри аппарата устанавливается давление 120 атм, а с помощью нагревательной рубашки аппарата устанавливается заданная температура 40  $^{\circ}\text{C}$ . Затем создается необходимый расход диоксида углерода через аппарат установки, который поддерживается в заданном режиме в течение 6 – 12 часов. После окончания необходимого времени давление в аппарате сбрасывается и стадия считается оконченной.

Были получены аэрогели оксида алюминия со следующими мольными соотношениями исходных компонентов ( $\text{AlCl}_3$  : эпихлоргидрин : этиловый спирт : вода): образец 1 – 1.0 : 10.0 : 20.0 : 20.0 моль; образец 2 – 1.0 : 10.0 : 20.0 : 20.0 моль +  $\text{Alq}_3$ ; 3 – 1.0 : 10.0 : 25.0 : 30.0 моль; образец 4 – 1.0 : 10.0 : 25.0 : 30.0 моль +  $\text{Alq}_3$ .

Результаты о обсуждения

В результате были получены люминофорные соединения на основе аэрогелей оксида алюминия. Проводились исследования физических и структурных характеристик люминофорных материалов на основе неорганических аэрогелей. Характеристики образцов полученных в данном исследовании представлены в таблице 1.

**Таблица 1. Свойства аэрогелей и люминофорных материалов на основе аэрогелей оксида алюминия при различном мольном соотношении исходных веществ**

	Номер образца			
	1	2	3	4
Усадка, %	19.2	16.7	31.7	24.2
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.067	0.059	0.071	0.067

	Номер образца			
	1	2	3	4
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	1.54	2.16	1.41	1.48
Пористость образца, %	95.7	97.3	95.0	95.5
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	394	557	409	663
Средний диаметр пор, нм	24.6	21.7	16.8	17.1

В ходе процесса получения аэрогелей оксида алюминия может происходить деформация материала. Это происходит на этапе замена растворителя или на этапе сверхкритической сушки. Данная деформация вызывает усадку материала – значение уменьшения диаметра материала в ходе процесса его получения. Как видно из таблицы 1, усадка люминофорных материалов на основе аэрогелей ниже, чем усадка аэрогелей, независимо от соотношения этиловый спирт : вода. Возможно, это связано с тем, что внедрение люминофорных соединений упрочняет структуру аэрогелей на основе оксида алюминия. За счет меньшей усадки пористость и удельная площадь поверхности люминофорных материалов, соответственно, выше.

К тому же, для определения эффективности внедрения люминофорных соединений в каркас неорганических аэрогелей проводились исследования люминесцентных характеристик полученных люминофорных материалов. Люминофорные материалы на основе аэрогеля оксида алюминия обладают интенсивной фотолюминесценцией в области длины волны 500 нм. Интенсивная фотолюминесценция подтверждает наличие люминофорных соединений на поверхности аэрогелей, следовательно, неорганические аэрогели являются перспективными материалами в качестве матрицы-носителя для люминофорных соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.*

### Список литературы

- Kohale R.L., Dhoble S.J. Development of Dy<sup>3+</sup> activated K<sub>2</sub>MgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrophosphate phosphor for energy saving lamp // J. Lumin. North-Holland. – 2013. – Т. 138. – P. 153–156.
- Wu Z., Xia Z. Phosphors for white LEDs // Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs): Materials, Technologies, and Applications: Second Edition. Elsevier. – 2018. – P. 123–208.
- Cavouras D. et al. Assessing the information content of phosphor produced medical images: Application to Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphor // Appl. Radiat. Isot. Elsevier Science Ltd. – 2000. – Т. 52. – № 1. – P. 119–126.
- Pumera M. Phosphorene and black phosphorus for sensing and biosensing // TrAC - Trends in Analytical Chemistry. Elsevier B.V. – 2017. – Т. 93. – P. 1–6.
- Okazaki C. et al. Luminance saturation properties of PDP phosphors // J. Lumin. Elsevier Science Publishers B.V. – 2000. – Т. 87. – P. 1280–1282.
- Lustig W.P., Li J. Luminescent metal-organic frameworks and coordination polymers as alternative phosphors for energy efficient lighting devices // Coordination Chemistry Reviews. Elsevier B.V. – 2018. – Т. 373. – P. 116–147.
- Cui Y. et al. Thermal and Mechanical Properties of SiO<sub>2</sub> Aerogel-Incorporated Geopolymer Insulation Materials // J. Mater. Civ. Eng. American Society of Civil Engineers (ASCE). – 2019. – Т. 31. – № 7. – P. 04019099.
- Poco J.F., Satcher J.H., Hrubesh L.W. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels // J. Non. Cryst. Solids. North-Holland. – 2001. – Т. 285. – № 1–3. – P. 57–63.
- Shi Z. et al. One-step synthesis of monolithic micro-nano yttria stabilized ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite aerogel // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier B.V. – 2018. – Т. 259. – P. 26–32.
- Wu L.A. et al. Synthesis of monolithic aerogel-like alumina via the accumulation of mesoporous hollow microspheres // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier. – 2015. – Т. 202. – № C. – P. 234–240.
- Dubey R.S., Rajesh Y.B.R.D., More M.A. Synthesis and Characterization of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Sol-gel Method for Industrial Applications // Materials Today: Proceedings. Elsevier Ltd. – 2015. – Т. 2. – № 4–5. – P. 3575–3579.
- Borodin Y. V., Polushina E. V., Sergeev A.N. The formation of nanocomposition structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the Sol-Gel method // Proceedings of IFOST-2008 - 3rd International Forum on Strategic Technologies. – 2008. – P. 177–178.
- Tsygankov P.Y. et al. Lab scale high-pressure equipment for supercritical drying // Chem. Eng. Trans. Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC. – 2018. – Т. 70. – P. 877–882.

УДК 544.022.822

Пилюян А.Р., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ ГЕЛЕВЫХ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 3D-ПЕЧАТИ

**Пилюян Анастасия Рафаэлевна**, студент 2 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: donotworrybehappy1@yandex.ru;

**Абрамов Андрей Александрович**, магистрант 1 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ имени Д.И. Менделеева;

**Цыганков Павел Юрьевич**, к.т.н., ведущий инженер Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева;

**Меньшутина Наталья Васильевна**, д.т.н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов управления, руководитель международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий;

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

*Изучены методы и технологии трехмерной печати. Рассмотрено использование технологии прямой гелевой печати в качестве одного из способов получения материалов с заданной структурой на макро- и наноуровне. Изучено влияние концентрации сшивающего агента на степень изменения геометрических моделей структур, полученных с использованием процессов трехмерной печати.*

**Ключевые слова:** аддитивное производство, 3D-печать, альгинат натрия, сшивающий агент, высокопористые наноматериалы.

## STUDY OF CHANGE IN GEOMETRIC SIZES OF GEL STRUCTURES OBTAINED USING 3D-PRINTING

Piloyan A.R., Abramov A.A., Tsygankov P.Y., Menshutina N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Methods and technologies of three-dimensional printing have been studied. The use of direct gel printing technology as one of the methods for obtaining materials with a given structure at the macro- and nanolevel is considered. The effect of the concentration of the crosslinking agent on the degree of change in the geometric models of structures obtained using three-dimensional printing processes has been studied.*

**Keywords:** additive manufacturing, 3D printing, sodium alginate, crosslinking agent, highly porous nanomaterials.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес исследователей к технологии трехмерной печати. Происходит активное внедрение аддитивных технологий в различные области химии, биотехнологии, медицины и фармацевтики.

3D-печать — это процесс формирования трехмерных объектов путем послойного нанесения материала. По сравнению с традиционными методами формирования трехмерных объектов, к которым относится субстративное производство (фрезерование, резка и т.д.), данный подход имеет ряд преимуществ. Трехмерная печать характеризуется малыми энергетическими затратами благодаря низкой энергоемкости оборудования, доступностью и дешевизной сырья, а также экологичностью процесса в силу практически безотходного производства, что делает данное направление крайне перспективным.

Существует широкий спектр аддитивных технологий, наиболее распространенными из которого являются технологии ламинирования изделий (LOM), стереолитография (SLA), селективное лазерное спекание (SLS) и послойное наплавление (FDM). Однако для проведения исследования наиболее интересной является технология прямой гелевой печати (DIW), которая

подразумевает послойное нанесение гелевого материала на рабочую поверхность путем экструзии с последующим отверждением за счет физико-химических превращений. Данная технология может быть перспективна в качестве одного из способов получения матриц для культивирования клеток и высокоэффективных средств доставки лекарственных препаратов, поскольку позволяет контролировать структуру объектов не только на макро-, но и наноуровне [1].

В настоящий момент для реализации данной технологии могут применяться различные материалы [2]. Однако, наибольший интерес вызывает использование альгината натрия - натурального полисахарида, который характеризуется биосовместимостью и экологической безопасностью [3]. Кроме того, отличительной особенностью данного материала является возможность изменения вязкости за счет варьирования концентрации полимера в растворе, а также добавления низких концентраций сшивающего агента.

В данной работе была разработана методика получения гелевых материалов для реализации процесса 3D печати. Далее описаны основные этапы получения гелевых материалов. Готовится раствор

хлорида кальция с концентрацией 0,3 масс.% и перемешивается на скорости 2500 об/мин в течение 5 минут. В полученный раствор добавляется альгинат натрия для получения раствора с концентрацией 2 масс.%. Проводится диспергирование на ротор-статорном гомогенизаторе в течение 5 минут со скоростью 13000 об/мин. Данный этап позволяет получить однородно «частично сшитый» полимер по всему

объему и предотвращает образование неоднородностей, вызванных локальной сшивкой полимера. Полученный гелевый материал используется для 3D печати. В качестве устройства, реализующего процесс трехмерной печати, был выбран коммерческий 3D-принтер FlyingBear P905. Для подачи гелевых материалов на поверхность рабочей области 3D-принтера была произведена модернизация устройства экструзии (Рисунок 1).

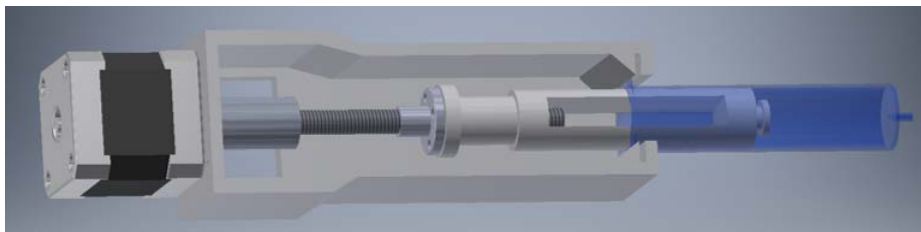


Рисунок 1. Устройство экструзии гелевых материалов

Реализация технологии прямой гелевой печати с использованием частично сшитого альгината натрия позволяет получать структуры с заданной геометрией. Для завершения процессов гелеобразования полученные структуры необходимо поместить в раствор сшивающего агента, в качестве которого могут быть использованы различные катионы II и III валентных металлов, наиболее применяемым из которых является кальций-катион.

Для изучения влияния концентрации сшивающего агента на степень изменения геометрических размеров были получены структуры с использованием процессов трехмерной печати (Рисунок 1), которые были помещены в растворы сшивающих агентов трех концентраций (1, 3 и 5 масс.%). После завершения гелеобразования была произведена ступенчатая замена растворителя на изопропиловый спирт (20, 40, 60, 80 и 100 масс.%). Ступенчатая замена необходима для заключительного этапа – сверхкритической сушки. Сверхкритическая сушка позволяет удалить растворитель из пор без их разрушения. Данный процесс проводился при следующих параметрах: давление– 120 бар, температура– 40°C и расхода диоксида углерода–500 г/ч. Для оценки степени изменения геометрических размеров на каждом

этапе производилось измерение линейного размера структуры. Сравнение полученных значений производилось с размерами структуры после завершения процесса трехмерной печати.



Рисунок 2. Образцы, полученные с использованием процессов трехмерной печати

Для оценки степени изменения геометрических размеров модели использовалась следующая формула:

$$u = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 100\%$$

где  $l_1$ – конечный размер модели, мм;  $l_0$ – начальный размер модели, мм.

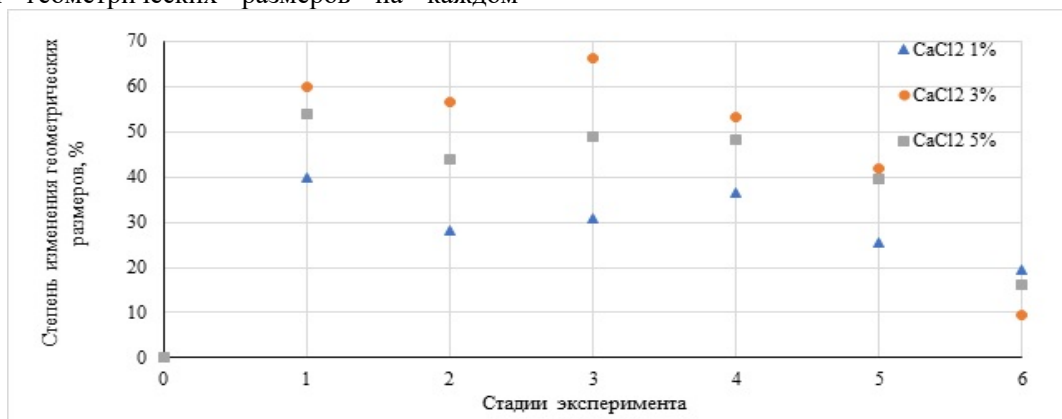


Рисунок 3. График зависимости изменения геометрических размеров структур от стадии эксперимента

На рисунке 2 представлен график зависимости изменения геометрических размеров структур от стадии эксперимента. Точкам соответствуют изменение размеров гидрогелей, которые были погружены в сшивающий агент концентрации 1, 3 и 5 масс.%. Ось абсцисс обозначает стадии эксперимента: 1- структуры, после погружения в раствор сшивающего агента; 2- структуры после погружения в раствор изопропилового спирта с концентрацией 20 масс.%; 3- структуры после погружения в раствор изопропилового спирта с концентрацией 40 масс.%; 4- структуры после погружения в раствор изопропилового спирта с концентрацией 60 масс.%; 5- структуры после погружения в раствор изопропилового спирта с концентрацией 80 масс.%; 6- структуры после проведения процесса сверхкритической сушки.

Обращаясь к научным источникам [4], можно сделать предположение о причинах изменения геометрических размеров исследуемых образцов. После помещения образцов в раствор сшивающего агента наблюдается процесс набухания моделей (Стадия 1). Данный эффект обусловлен образованием полунепроницаемой мембраны на поверхности структуры, вызванной химической сшивкой полимера. Возникает разница осмотических давлений на поверхности и внутри структуры, которая является движущей силой осмоса. Предположительно образовавшаяся мембрана имеет высокую проницаемость именно для воды, размеры молекул которой сравнительно меньше размеров молекул хлорида кальция. Таким образом для снижения осмотического давления в структуру материала проникает именно растворитель, что вызывает увеличение геометрических размеров.

На начальном этапе замены растворителя на изопропиловый спирт (20 масс.%) наблюдается усадка исследуемых структур (Стадия 2). Данный эффект объясняется уменьшением поверхностного натяжения в порах гидрогеля и возникновением градиента давления, следствием которого является уменьшение геометрических размеров. Процесс дальнейшей ступенчатой замены растворителя

характеризуется небольшой степенью усадки материала, что также обусловлено снижением поверхностного натяжения растворителя, находящегося в порах.

Данное исследование продемонстрировало, что увеличение концентрации раствора сшивающего агента приводит к формированию более прочной структуры, которая менее подвержена изменению геометрических размеров в результате последующих этапов. Изменение геометрических размеров структур связано с перепадом осмотического давления в растворе и внутри структуры. Изученные свойства альгината натрия позволят расширить границы его применимости. Кроме того, использование аддитивных технологий и материалов на основе альгината натрия вносит вклад в развитие методов получения трехмерных объектов, позволяя контролировать структуру материала на всех стадиях производства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования России,  
FSSM-2020-0003.*

#### Литература

1. Detsch R., Sarker B., Zehnder T., Boccaccini A.R. and Douglas T.E.L. Additive manufacturing of cell-loaded alginate enriched with alkaline phosphatase for bone tissue engineering application //BioNanoMaterials Journal. – 2014. – Vol. 15. – Pp. 79-87.
2. J. A. Lewis, Direct Ink Writing of 3D Functional Materials //Advanced functional materials Journal. – 2006. – Vol.16. –Pp 2193-2204.
3. Lee K.Y., Mooney D.J. Alginate: Properties and biomedical applications //Progress in Polymer Science Journal. – 2012. – Vol.37. – Pp 106-126.
4. S.T. Moe; G. Skjaak-Braek, A.Elgsaeter, O.Smidsradt, Swelling of covalently crosslinked alginate gels: influence of ionic solutes and nonpolar solvents //Macromolecules Journal. – 1993. – Vol.26. – Pp. 3589-3597.

УДК 544.774.2

Суслова Е.Н., Ловская Д.Д., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В.

## СОВМЕЩЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАМЕНЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ В ОДНОМ АППАРАТЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ

**Суслова Екатерина Николаевна**, аспирант 1 года обучения по направлению подготовки 18.06.01 Химическая технология, старший лаборант Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; e-mail: suslova.ekaterina.nik@mail.ru;

**Ловская Дарья Дмитриевна**, к.т.н, младший научный сотрудник Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

**Лебедев Артем Евгеньевич**, к.т.н, старший научный сотрудник Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

**Меньшутина Наталья Васильевна**, д.т.н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов, руководитель Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*Проведено экспериментальное исследование процесса пошаговой замены растворителя под давлением через различные области фазовой диаграммы трехкомпонентной системы: через многофазную и гомогенную. В результате предложена новая высокоэффективная технология получения аэрогелей, которая реализуется путем совмещения двух основных стадий процесса.*

**Ключевые слова:** аэрогели, замена растворителя, фазовые диаграммы, сверхкритический флюид.

## COMBINING SOLVENT REPLACEMENT AND SUPER CRITICAL DRYING PROCESS IN ONE APPARATUS FOR PRODUCING AEROGEL

Suslova E.N., Lovskaya D.D., Lebedev A.E., Menshutina N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*An experimental study of the process of step-by-step replacement of a solvent under pressure through different regions of the phase diagram of a three-component system was carried out: through a multiphase and homogeneous one. As a result, a new highly efficient technology for producing aerogels has been proposed, which is implemented by combining two main stages of the process.*

**Keywords:** aerogels, solvent exchange, phase diagrams, supercritical fluid.

### Введение

Сверхкритический флюид обладает свойствами газов, такими как высокая скорость диффузии, низкая вязкость, сжимаемость, и свойствами жидкостей: высокая плотность и высокая растворяющая способность. Данные свойства обуславливают высокую интенсивность массопереноса в среде сверхкритического флюида. Сверхкритические флюиды находят широкое применение в процессах экстракции [1], микронизации [2], хроматографии [3], импрегнации [4]. Также сверхкритические флюиды применяют для получения аэрогеля [5] – инновационного материала, обладающего такими свойствами, как низкая плотность, высокие пористость и площадь удельной поверхности.

Процесс получения органических аэрогелей включает три этапа: получение геля, замена растворителя, сверхкритическая сушка. Образование органических гелей проходит в водной среде, затем воду внутри пор геля пошагово заменяют на органический растворитель, чтобы подготовить гели к завершающему этапу – сверхкритической сушке. В общей сложности на проведение замены

растворителя затрачивается значительное количество времени от десятков часов до нескольких дней.

Для повышения эффективности процесса получения органических гелей этапы замены растворителя и сверхкритической сушки могут быть совмещены. Замена растворителя может быть проведена в аппарате высокого давления для сверхкритической сушки, при этом вода может быть заменена на органический растворитель в присутствии диоксида углерода под давлением. В таких условиях массоперенос растворителя из пор геля проходит интенсивнее чем при атмосферном давлении, что приводит к значительному сокращению времени этапа замены растворителя. После окончания такой замены растворителя в том же аппарате может быть проведена сверхкритическая сушка. Такой способ позволяет значительно сократить количество операций загрузки и разгрузки оборудования, сократить расходы на транспорт полупродуктов и в целом снизить стоимость производства органических аэрогелей.

При проведении этапа замены растворителя под давлением образуется трехкомпонентная система



«диоксид углерода – вода – органический растворитель». В качестве органического растворителя в данной работе использовался изопропанол. В зависимости от состава данная система может образовывать многофазные области. В данной работе представлено исследование влияния замены растворителя через гетерогенную и гомогенную области фазовой диаграммы на гели альгината натрия.

Методика получения

Методика получения частиц альгината натрия

Для получения сферических частиц геля альгината натрия используется капельный метод, подробное описание которого представлено в [6]. В рамках этого метода готовится раствор альгината натрия с концентрацией 1 %масс и раствор хлорида кальция, который является сшивающим агентом, с концентрацией 5 %масс. Затем раствор альгината натрия капельно вводится в раствор со сшивающим агентом (хлорид кальция) через иглу при постоянном перемешивании. Полученные частицы геля выдерживаются в растворе  $\text{CaCl}_2$  в течении суток, чтобы протекающие химические реакции прошли в полном объеме.

Методика замены растворителя под давлением

Изучение замены растворителя под давлением проводилось с применением оборудование собственной конструкции для проведения сверхкритических процессов [7,8]. Указанное оборудование было дополнительно модернизировано с целью обеспечения возможности подачи органического растворителя вместе с диоксидом углерода под давлением. Принципиальная схема используемой установки представлена на рисунке 1.

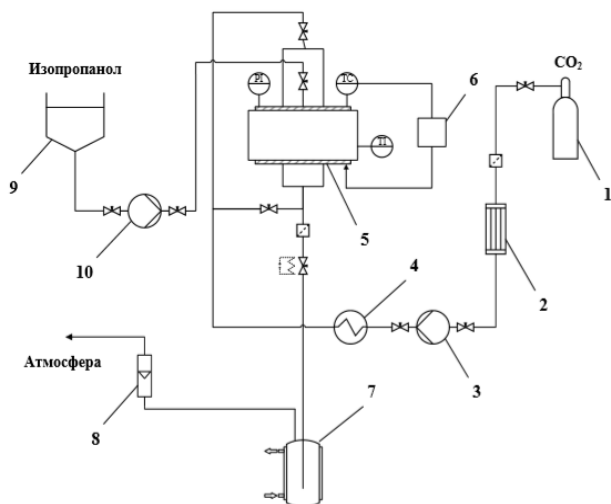


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для проведения совмещенного процесса замены растворителя и сверхкритической сушки:

1 – баллон с  $\text{CO}_2$ , 2 – конденсор, 3 – поршневой насос высокого давления, 4 – термостат, 5 – аппарат высокого давления, 6 – система терморегулирования, 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой снабженный пробоотборником, 8 – ротаметр, 9 – накопительная емкость, 10 – мембранный дозирующий насос, PI – манометр, TC – датчик температуры, TI – датчик температуры

При исследовании замены растворителя гель загружается в аппарат, затем в соответствии с выбранной последовательностью в аппарат подается изопропанол и/или диоксид углерода и устанавливаются заданные параметры процесса. Система выдерживается в течение 20 минут. Затем часть среды из аппарата сливается в сепаратор. Количество среды определяется в зависимости от заданного режима.

Экспериментальное исследование процесса замены растворителя под высоким давлением

Экспериментальное исследование замены растворителя проводится с применением двух основных подходов. При первом подходе шаги замены растворителя выбираются так, чтобы система внутри аппарата преимущественно являлась гетерогенной, а при втором – гомогенной. На рисунке 2 на фазовой диаграмме системы «изопропанол – вода – диоксид углерода» наглядно продемонстрирован экспериментально полученный ход рабочих линий процесса при применении отмеченных подходов.

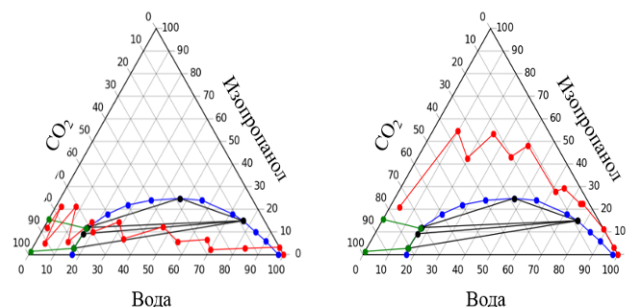


Рис. 2. Два подхода к проведению процесса замены растворителя под давлением в среде диоксида углерода: через многофазную область (слева) и через гомогенную область (справа)

Все эксперименты проводились так, чтобы к моменту окончания замены растворителя давление в аппарате составляло 80 бар, а температура 40 °С.

Результаты о обсуждения

В зависимости от хода процесса замены растворителя под давлением гели альгината натрия имели различную усадку. На рисунке 3 представлены фотографические изображения гелей альгината натрия до и после замены растворителя под давлением, проведенную через гетерогенную область фазовой диаграммы тройной системы.

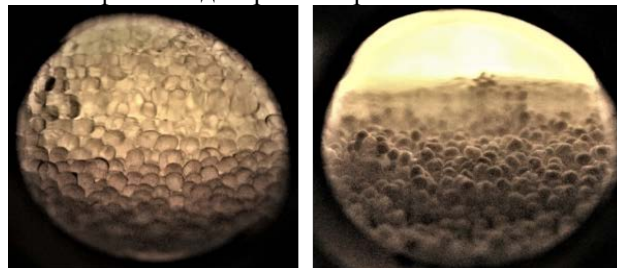


Рис. 3. Фотографические изображения гелей альгината натрия в аппарате высокого давления до и после замены растворителя под давлением, проведенную через гетерогенную область фазовой диаграммы тройной системы

Как видно из полученных изображений, усадка гелей составила более 50 %. Видимо, такая усадка связана с возникновением границы раздела фаз внутри геля, что вызывает схлопывание пор. Значительная усадка материала подтверждает его неудовлетворительное качество. Следовательно, данный подход замены растворителя под давлением не подходит для получения высокопористых материалов, такие как аэрогель.

На рисунке 4 представлены фотографические изображения аэрогелей после сверхкритической сушки, замена растворителя в которых проводилась через гомогенную область фазовой диаграммы тройной системы. Была проведена последующая сушка гелей, так как не было выявлено заметной усадки в материале.



**Рис. 4.** Фотографические изображения гелей альгината после замены растворителя под давлением, проведенную через гомогенную область фазовой диаграммы тройной системы, и сверхкритической сушки

На данном рисунке видно, что аэрогель после замены растворителя под давлением и сверхкритической сушки имеет небольшую усадку (около 6%). Таким образом, по результатам экспериментальных исследований, предлагается использовать режим замены растворителя через однофазную область фазовой диаграммы системы «изопропанол – вода – диоксид углерода», так как при этом удается получить материал необходимого качества.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.*

#### Список литературы

1. Supercritical Fluid Extraction – 2nd Edition [Electronic resource]. URL: <https://www.elsevier.com/books/supercritical-fluid-extraction/mchugh/978-0-08-051817-6> (accessed: 29.11.2020).
2. Türk M., Bolten D. Polymorphic properties of micronized mefenamic acid, nabumetone, paracetamol and tolbutamide produced by rapid expansion of supercritical solutions (RESS) // *J. Supercrit. Fluids*. Elsevier B.V. – 2016. – Т. 116. – P. 239–250.
3. Bartle K.D., Davies I.L., Raynor M.W. Supercritical fluid chromatography // *Size Exclusion Chromatography*. Boston, MA: Springer US. – 1989. – P. 217–247.
4. Varona S. et al. Supercritical impregnation of lavandin (*Lavandula hybrida*) essential oil in modified starch // *J. Supercrit. Fluids*. Elsevier. – 2011. – Т. 58. – № 2. – P. 313–319.
5. García-González C.A. et al. Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties // *J. Supercrit. Fluids*. Elsevier. – 2012. – Т. 66. – P. 297–306.
6. Menshutina N. V. et al. Production of Sodium Alginate-Based Aerogel Particles Using Supercritical Drying in Units with Different Tumes // *Russ. J. Phys. Chem. B*. Pleiades Publishing. – 2017. – Т. 11. – № 8. – P. 1296–1305.
7. Lebedev A.E., Katalevich A.M., Menshutina N. V. Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part I: Supercritical drying // *J. Supercrit. Fluids*. Elsevier B.V. – 2015. – Т. 106. – P. 122–132.
8. Tsygankov P.Y. et al. Lab scale high-pressure equipment for supercritical drying // *Chem. Eng. Trans. Italian Association of Chemical Engineering – AIDIC*. – 2018. – Т. 70. – P. 877–882.

УДК 621.352

Трапезников А.Н., Шайхатдинов Ф.А., Хохонов А.А., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Абаева Е.

## ОБЗОР ХАРАКТЕРИСТИК ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ И ПРИМЕНЯЕМЫХ НА АВТОМОБИЛЬНОМ ТРАНСПОРТЕ В РОССИИ

Трапезников А.Н., Шайхатдинов Ф.А., Хохонов А.А., ПАО «КАМАЗ», Научно-технический центр, Набережные Челны, Россия

Агарков Д.А., Бредихин С.И., ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

Чичиров А.А. - Казанский Государственный Энергетический Университет, Казань, Россия

Абаева Е. Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*В данной работе приводятся исследования, направленные на обобщение технологий и возможностей, полученные в результате проведения ряда встреч с ГК «Газпром» и научными институтами, объединениями, задействованными в разработках, проведенными и проводимыми на территории Российской Федерации, определены основные направления и уровни развития тематики электрохимических генераторов и силовых установок, применяемых на автомобильном транспорте.*

**Ключевые слова:** топливные элементы, автомобильный транспорт, энергетические установки, щелочные топливные элементы (ЩТЭ), твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ), протон-обменные топливные элементы (ПОМТЭ).

## OVERVIEW OF CHARACTERISTICS OF FUEL CELLS MANUFACTURED AND APPLIED ON MOTOR TRANSPORT IN RUSSIA

Trapeznikov A.N., Shaikhatdinov F.A., Khokhonov A.A., PJSC "KAMAZ", Scientific and Technical Center, Naberezhnye Chelny, Russia

Agarkov D.A., Bredikhin S.I., ISSP RAS, Chernogolovka, Russia

A.A. Chichirov - Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

Abaeva E. Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev, Moscow, Russia

*This work presents studies aimed at summarizing the technologies and capabilities obtained as a result of a number of meetings with the Gazprom Group and scientific institutes, associations involved in the developments carried out and carried out in the territory of the Russian Federation, the main directions and levels of development of the subject of electrochemical generators and power plants used in road transport.*

**Key words:** fuel cells, road transport, power plants, alkaline fuel cells (AFC), solid oxide fuel cells (SOFC), solid polymer fuel cells (TPFC), proton-exchange fuel cells (PEMFC).

В настоящий момент в мире наблюдается достаточно развитый тренд на применение энергетических установок на базе различных типов топливных элементов в автомобильном транспорте [1,2]. Из всего изобилия представленных технологий топливных элементов и направлений их развития и применения в мире, на территории Российской Федерации можно выделить три лидирующие технологии изготовления топливных элементов (см. Рис. 1), получившие воплощение в виде силовых (маршевых) энергетических установок [3], а также в виде небольшого генерирующего устройства – расширителя пробега (REX – range extender), – предназначенного для подзаряда тяговой аккумуляторной батареи электрического транспортного средства [4]. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ, SOFC) – данные топливные элементы заняли свою нишу развития на территории РФ, как перспективные стационарные установки катодной защиты ГК «Газпром», имеющие широкий диапазон доступных мощностей, включая малые мощности около 1 кВт, малый ресурс по количеству циклов включения/выключения (с охлаждением от рабочей до комнатной температуры) до момента выхода из строя (процесс похож на

осыпание пластин в свинцовой стартерной батарее), большие габаритные размеры, продолжительный процесс выхода энергетической установки на режим работы (либо установка должна работать постоянно) с крайне низкой виброустойчивостью. К несомненным преимуществам ТОТЭ перед другими типами топливных элементов следует отнести возможность работы на газообразных углеводородах, а не только на чистом водороде (за счет высокой рабочей температуры, совмещенной с возможностью и энергетической выгодностью проведения частичного пред-риформинга). Примеры доступного для использования в энергетических установках на ТОТЭ топлива – метан [5,6], пропан-бутан [7,8], диметиловый эфир [9,10], диметоксиметан [11], биогаз [12,13] или даже подготовленное дизельное топливо [14,15]. Лидером в части применения энергетических установок на ТОТЭ в автомобилестроении является ПАО «КАМАЗ», использующий электрохимический генератор в качестве расширителя пробега на городском коммунальном автомобиле с прогрессивной в этом направлении технологией ТОТЭ – металл-поддерживающей структурой (MSC) ячейки топливного элемента (см. Рис. 2) [17].

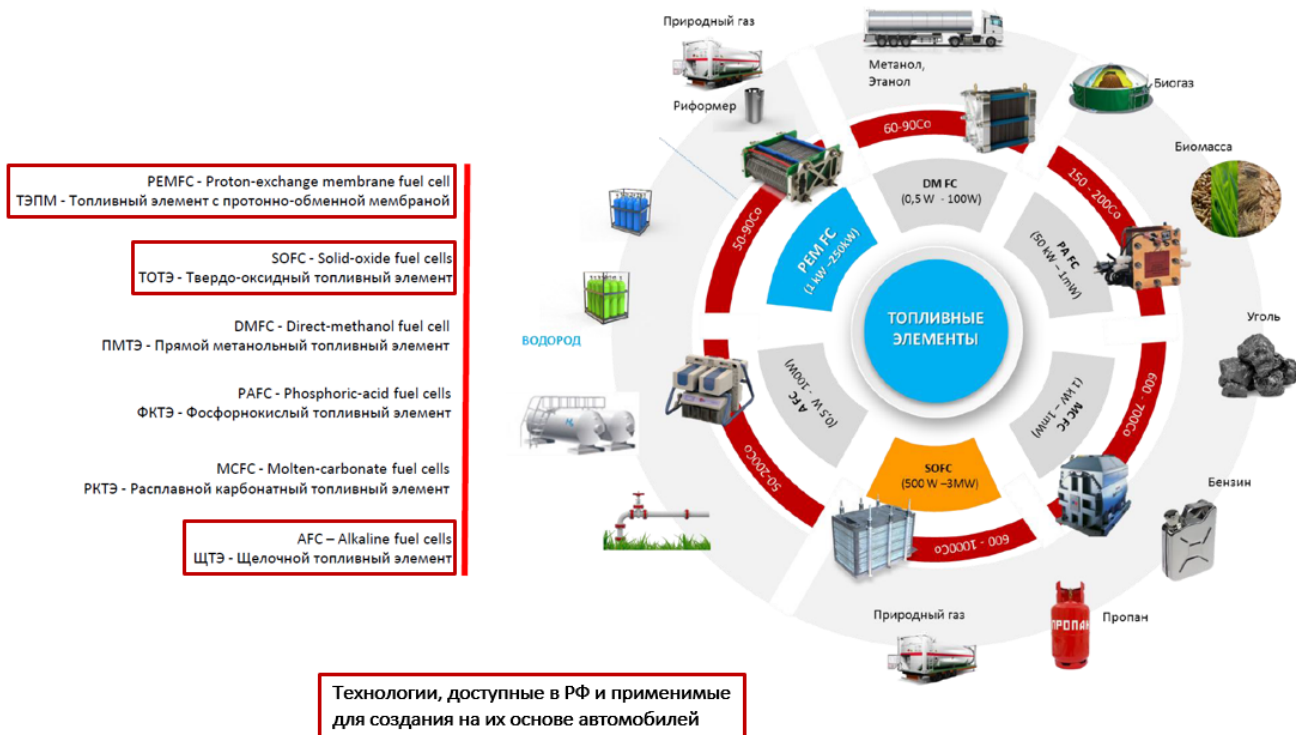


Рис. 1 – Лидирующие технологии топливных элементов по данным ООО "ИнЭнерджи"[16].

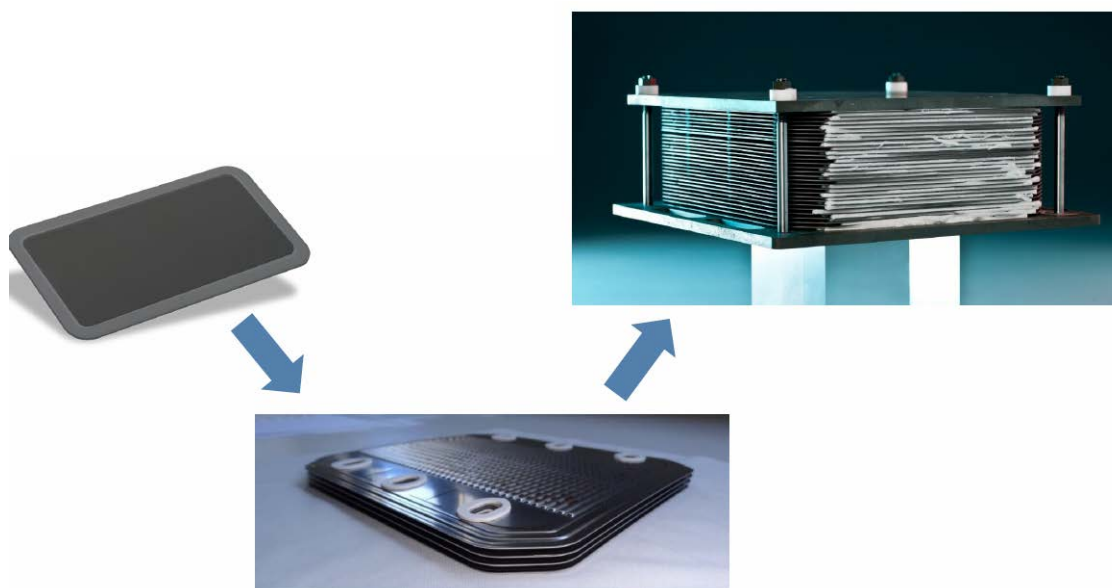


Рис. 2 – Металл-поддерживающая структура ТОТЭ – MSC

Твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ, ПОМТЭ, PEMFC) – данные топливные элементы также применяются как в стационарных, так и автономных подвижных энергетических установках с широким выходным параметрами, работающих на водороде чистотой не менее 99,99 %. Помимо работы только на сверхчистом водороде, одним из наиболее серьезных недостатков силовых установок на ТПТЭ (ПОМТЭ) является использование в мембранах платины, такие мембраны должны работать в условиях постоянного увлажнения, близкого к насыщению, как в анодной, так и в катодной областях, что требует введения

дополнительных устройств и, следовательно, ведет к увеличению себестоимости электрохимических генераторов на основе топливных элементов, а также снижению надежности систем на их основе. Следует также отметить, что при работе с водородом, полученным, например, в процессе риформинга из природного газа, существует серьезная проблема отравления платины примесями CO в водороде, что, в свою очередь, оказывает губительное влияние на характеристики топливного элемента. Твердополимерные топливные элементы (см. Рис. 3), применяемые на территории РФ в настоящий



момент, имеют низкий ресурс и большой процент содержания импортных комплектующих [17-19].

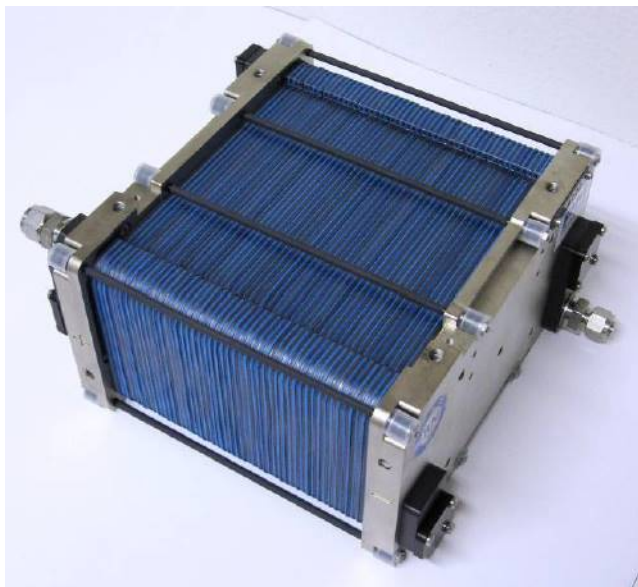


Рис.3 – Твердополимерные топливные элементы PEMFC

Щелочные топливные элементы (ЩТЭ, AFC) (см. Рис. 4) – данные топливные элементы имеют устойчивость к вибрационным нагрузкам, возникающим в процессе движения автомобиля, достаточно быстрый выход энергетической установки на установившейся режим работы (не менее 30 минут). Небольшие габариты, более лоялен к чистоте водорода – 99,9%. Способен включаться и

отключаться в работу без последствий. К недостаткам следует отнести жидкое агрегатное состояние электролита, приводящее к необходимости введения в состав энергоустановки специальных устройств, обеспечивающих поток электролита, а также работу только на водороде в качестве топлива. Данный тип топливных элементов имеет большие перспективы для применения на автотранспорте [18, 19].

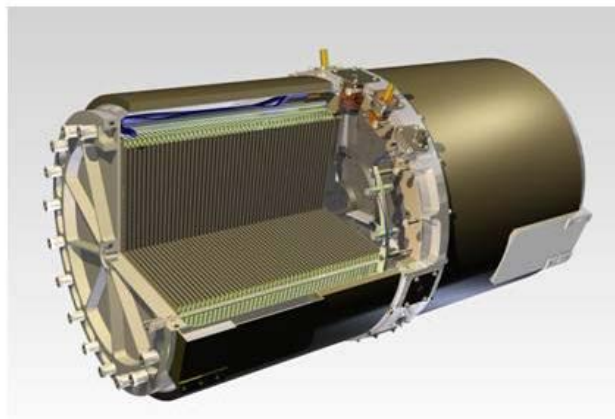


Рис.4 – Щелочной топливный элемент (ЩТЭ, AFC)

Ниже представлена сравнительная таблица (см. табл. 1), с внесенными в нее данными о степени развития и применения электрохимических генераторов на топливных элементах.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики электрохимических генераторов на топливных элементах в России

Вид топливного элемента	Выходная электр. мощность, кВт	Кол. циклов вкл./откл. (до выхода из строя)	КПД установ ки, %	Ресурс, ч	Способ получения водорода	Применение в автомобилестроении	Виброустойчивость	Рабочая температура хим. реакции, °С	Доля импортных компонентов, %	Производство для автомобилестроения
Твердоокисные ТОТЭ (SOFC) Имеет 3 подвиды по технологии изготовления (по уровню развития технологии – Электролит-поддерживающие «1», анод-поддерживающие «2», металл-поддерживающие «3»)	Более 1,5	от 30 до 40 «1» от 60 до 80 «2» не ограничено «3»	от 30 до 35 «1» от 35 до 40 «2» от 40 и более «3»	60 000	Стационарный/мобильный, реформингом из любого газообразного углеводородного топлива, либо водород.	Только стационарно «1» Стационарно/мобильно «2» Стационарно/мобильно «3»	Очень низкая «1» Устойчив к вибрации «2» Устойчив к вибрации «2»	от 650 до 1000	3-30	Отсутствует или готовится с возможным размещением на автопредприятиях
Твердополимерные ТПТЭ (PEMFC)	Более 1,5	Не ограничено	от 40 до 50	30 000	Стационарный, реформингом из газа (пропан/метан) или высокоочищенный технический водород	Стационарное/Автомобильное	Устойчив	от 80 до 100	50	Отсутствует или готовится с возможным размещением на автопредприятиях
Щелочные ЩТЭ (AFC)	от 1 до 45	Не ограничено	от 50 до 65	10 000	Мобильно, реформингом из метана	Автомобильное	Устойчив	от 65 до 250	3	Возможно, с частичным размещением на автопредприятиях

ЩТЭ имеют возобновляемый ресурс после перезаправки электролита.

## Литература

1. Zachary P. Cano, Dustin Banham, Siyu Ye, Andreas Hintennach, Jun Lu, Michael Fowler & Zhongwei Chen, "Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets", *Nature Energy* volume 3, pages 279–289 (2018)
2. Yong Li, Jie Yang, Jian Song, «Structure models and nano energy system design for proton exchange membrane fuel cells in electric energy vehicles», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 67, 2017, Pages 160-172, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.030>.
3. Aschilean, I.; Varlam, M.; Culcer, M.; Iliescu, M.; Raceanu, M.; Enache, A.; Raboaca, M.S.; Rasoi, G.; Filote, C. Hybrid Electric Powertrain with Fuel Cells for a Series Vehicle. *Energies* 2018, 11, 1294.
4. David Udomsilp, Jürgen Rechberger, Raphael Neubauer, Cornelia Bischof, Florian Thaler, Wolfgang Schafbauer, Norbert H. Menzler, Lambertus G.J. de Haart, Andreas Nenning, Alexander K. Opitz, Olivier Guillon, Martin Bram, "Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells with Exceptionally High Power Density for Range Extender Systems", *Cell Reports Physical Science*, Volume 1, Issue 6, 2020, 100072, ISSN 2666-3864, <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100072>.
5. E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, *Nature*, 400(6745), 649 (1999).
6. J. Myung, S.-D. Kim, T. H. Shin, D. Lee, J. T. S. Irvine, J. Moon, *J. Mater. Chem. A.*, 3, 13801 (2005).
7. Z. He, C. Li, C. Chen, Y. Tong, T. Luo, Z. Zhan, *J. Power Sources*, 392, 200 (2018).
8. N. Xu, T. Zhu, Z. Yang, M. Han, *Electrochim. Acta*, 265, 259 (2018).
9. W. Sun, S. Zhang, W. Liu, *Fuel Cells*, 14(4), 561 (2014).
10. N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Appl. Catal. A: General*, 320, 105 (2007).
11. K. Kendall, M. Slinn, J. Preece, *J. Power Sources*, 157(2), 750 (2006).
12. A. Lanzinia, H. Madi, V. Chiodo, D. Papurello, S. Maisano, M. Santarelli, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 61, 150 (2017).
13. D. Papurello, A. Lanzini, L. Tognana, S. Silvestri, M. Santarelli, *Energy*, 85, 145 (2015).
14. A. S. Martinez, J. Brouwer, G. S. Samuelsen, *Appl. Ener.*, 148, 421 (2015).
15. J. Rechberger, A. Kaupert, J. Hagerskans, L. Blum, *Trans. Res. Proc.*, 14, 3676 (2016).
16. ООО "ИнЭнерджи", [www.inenergy.ru](http://www.inenergy.ru).
17. Averina J.M., Zhukov D.Yu., Kurbatov A.Yu., Kalyakina G.E., Desiatov D.Y. Study of technical and economic features of solid oxide fuel cells // В сборнике: 19th International scientific geosconference SGEM 2019. Conference proceedings. 2019. С. 473-480.
18. Сахаров Д.А., Аверина Ю.М., Курбатов А.Ю., Субчева Е.Н., Ветрова М.А., Трапезников А.Н. Разработка и исследование электрохимических характеристик экспериментальных сборок металл-поддерживающих твердооксидных топливных элементов // Химическая промышленность сегодня. 2019. № 4. С. 16-18.
19. Десятков А.В., Курбатов А.Ю., Аверина Ю.М., Болдырев В.С. Твердооксидные топливные элементы: энергия будущего // Химическая промышленность сегодня. 2019. № 3. С. 20-24.

УДК 621.6

Хохонов А.А., Шайхатдинов Ф.А., Бобровский В.А., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Рыбина Е.О.

## ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА. ВОДОРОДНЫЕ НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ

Хохонов А.А., Шайхатдинов Ф.А., Бобровский В.А. - ПАО «КАМАЗ», Научно-технический центр, Набережные Челны, Россия

Агарков Д.А., Бредихин С.И. - ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

Чичиров А.А. - Казанский Государственный Энергетический Университет, Казань, Россия

Рыбина Е. О. - Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*В настоящей работе рассмотрены основные технологии хранения водорода и водородные накопители энергии. Методы, рассмотренные в данной статье, можно условно разделить на физические и химические. В работе приводится подробное сравнение технических параметров данных методов.*

**Ключевые слова:** водород, хранение, водородные накопители энергии.

## HYDROGEN STORAGE TECHNOLOGIES. HYDROGEN ENERGY STORERS

Khokhonov A.A., Shaikhatdinov F.A., Bobrovsky V.A. - PJSC "KAMAZ", Scientific and Technical Center, Naberezhnye Chelny, Russia

Agarkov D.A., Bredikhin S.I. - ISSP RAS, Chernogolovka, Russia

A.A. Chichirov - Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

Rybina E.O. - Russian University of Chemical Technology DI. Mendeleev, Moscow, Russia

*In this paper, the main technologies for hydrogen storage and hydrogen energy storage are considered. The methods discussed in this article can be roughly divided into physical and chemical. The paper provides a detailed comparison of the technical parameters of these methods.*

**Key words:** hydrogen, storage, hydrogen energy storage.

Экономически эффективное и удобное хранение водорода – это одно из основополагающих направлений в водородной энергетике. Это направление актуально во всех сферах мировой энергетике. На Рис. 1 представлены сферы применения водорода.

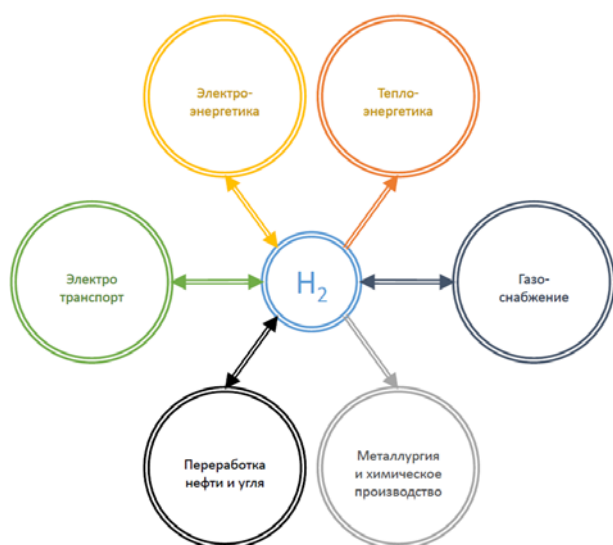


Рис. 1. Сферы применения водорода в мировой энергетике

Создание компактных надежных и недорогих систем хранения водорода является ключевой проблемой развития водородной энергетике. Водород имеет существенные отличия по химическим, физическим и термодинамическим свойствам от традиционных первичных источников энергии, это обуславливает ограничения на выбор методов хранения. В жидком и твердом состояниях водород более чем на порядок легче воды и на порядок легче бензина.

Выделяют два основных метода хранения водорода: физический и химический.

### Физический метод.

В основе метода лежат физические процессы – это компрессирование и сжижение. На сегодняшний день данные разновидности физического метода реализованы в следующем виде.

Сжатый газообразный водород:

- газовые баллоны (рис. 2);
- стационарные массивные системы хранения (рис. 2);
- хранение в трубопроводах;
- стеклянные микросферы.

Жидкий водород: стационарные и транспортные криогенные контейнеры.





Рис. 2 Хранение водорода в газообразном и жидком виде

**Химический метод или связанное хранение.**

Хранение водорода обеспечивается физическими или химическими процессами его взаимодействия с некоторыми материалами. Данные методы характеризуются сильным взаимодействием молекулярного либо атомарного водорода с материалом среды хранения и реализуются в следующих формах:

Адсорбционный водород (высокопористые материалы):

- цеолиты и родственные соединения;
- мезопористые материалы [1];
- углеводородные наноматериалы [2].

Абсорбция в объеме материала (металлогидриды, рис. 3) [3].

Химическое взаимодействие:

- алонаты;
- фуллерены и органические гидриды;
- аммиак [4];
- губчатое железо [5];
- водореагирующие сплавы на основе алюминия и кремния.





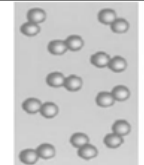
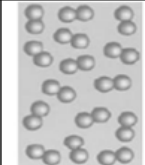
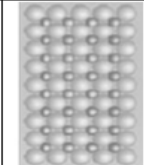
Рис. 3. Металлогидридный накопитель водорода

Ниже приводится сравнительная таблица с различными параметрами разнообразных методов хранения водорода.

Табл. 1. Характеристики способов хранения водорода

Метод хранения	Содержание масс. %	Объемная плотность, кгН <sub>2</sub> /м <sup>3</sup>	Температура, °С	Давление, атм.	Состояние водорода	Особенности хранения
Газообразный водород под давлением	100	40	20	800	Молекулы Н <sub>2</sub>	Баллон-легкий (полимерный или композитный)
Жидкий водород	100	70	-252	1	Молекулы Н <sub>2</sub>	Потеря водорода (испарение)
Адсорбционный водород	0,05-2	1-20	-80	10-100	Адсорбированные молекулы Н <sub>2</sub>	Большая удельная поверхность сорбента. Процесс – обратимый
Обратимые гидриды	2-7	100-120	20-300	1-100	Атомы Н	Процесс – обратимый
Комплексные гидриды металлов	7-18	100-150	>100	1	Комплексы с Н: [AlH <sub>4</sub> ], [BH <sub>4</sub> ]	Десорбция – при высоких температурах, абсорбция – при высоких давлениях
Легкие металлы и их гидриды	10-30	120-150	20	1	Ионы Н <sup>-</sup>	Выделения водорода при гидролизе или термоллизе. Процесс – необратимый

Табл. 2. Условия и компактность различных систем хранения водорода

	Состояние водорода				
	Газообразный водород			Жидкий водород	Водород в гидриде
Давление (атм)	1	350	700	1	1
Температура (К)	300	300	300	20	300
Расстояние Н <sub>2</sub> -Н <sub>2</sub> или Н-Н (нм)	3,3	0,54	0,45	0,36	0,21
Концентрация атомов (ат/см <sup>3</sup> )	$5,6 \times 10^{19}$	$1,3 \times 10^{22}$	$2,3 \times 10^{22}$	$4,2 \times 10^{22}$	$10,7 \times 10^{22}$
Схема расположения молекул или атомов водорода					

Из всех представленных методов хранения наиболее предпочтительным способом хранения является связанное хранение. Перспективность такого способа определяется следующими особенностями:

- накопление водорода в составе гидридов, используемых как промежуточный продукт при транспортировке и хранении;
- генерация водорода непосредственно в месте его потребления;
- использование принципа аккумулятора с возможностью многократной зарядки и разрядки без замены сорбентов;

- возможность практически неограниченного во времени бездренажного хранения водорода;
- относительно низкие давление и температура в процессе эксплуатации.

Недостатками такого способа являются большая удельная масса системы хранения и относительно высокая стоимость.

В качестве систем аккумулирования и последующей выработки электроэнергии рассматриваются различные типы накопителей, такие как: механически-потенциальные, накопители водорода, электрохимические аккумуляторы, суперконденсаторы и другие (Рис. 4).



Рис. 4. Различные способы хранения водорода

Среди прочих технологий хранения энергии водородное аккумулирование отличается относительно низким КПД (40...60 %), однако этот недостаток компенсируется достоинствами водородных систем, среди которых выделяются возможность длительного хранения энергии без потерь (аналог саморазряда для аккумуляторов), что недостижимо для химических источников тока, высокая плотность хранения энергии и малые капитальные затраты по сравнению с гидроаккумулирующими электростанциями (ГАЭС) и плавучими атомными электростанциями (ПАЭС).

Водородное накопление энергии рассматривается в виде цепочки, связывающей первичный источник энергии, производство водорода, систему хранения водорода и водородную энергоустановку (вторичный источник электроэнергии). Относительно применения с

возобновляемыми источниками энергии (ВИЭ) эта цепочка сводится, как правило, к получению водорода путем электролиза, хранению водорода в сжатом или твердофазном связанном виде и получению электрической энергии с использованием электрохимических генераторов (топливных элементов) или водородосжигающих установок (включая двигатели внутреннего сгорания). Подобная система рассматривается в качестве буфера между электрической сетью и ВИЭ и предназначена не только для долговременного хранения энергии, но и для сглаживания существенных изменений мощности генерации, связанных с переменным характером ВИЭ.

Из чего же могут состоять буферы? Наиболее перспективные для аккумулирования водорода металлические материалы – металлы, интерметаллические соединения и сплавы –

представлены в табл. 3. Там же приведены рабочие интервалы давлений и температур, при которых происходит обратимое гидрирование, а также содержание водорода в гидридных фазах. Гидриды интерметаллидов характеризуются превосходной кинетикой поглощения/выделения водорода в мягких условиях. Из рассматриваемых классов металлгидридов гидриды интерметаллических соединений имеют наибольшее прикладное значение для создания систем хранения водорода. Важной для практики характеристикой металл-водородных систем являются их термодинамические свойства. Они определяют условия (температура, давление водорода, энергозатраты), при которых могут быть практически реализованы процессы поглощения и

выделения водорода гидридообразующими материалами. Кроме этого, важна стабильность водородсорбционных характеристик при многократном повторении циклов сорбция↔десорбция H<sub>2</sub> и низкая чувствительность к сопутствующим водороду примесным газам.

Согласно докладу [5] на рис. 5 представлена структура дорожной карты по развитию рынка систем накопления электроэнергии (СНЭ) в России из которого видно, что водородная энергетика занимает ключевое место в развитии этого направления.

Также ниже сформированы необходимые конкурентоспособные требования к российским производителям в водородной сфере (рис. 6).

Табл. 3. Характеристики материалов для аккумулирования водорода

Материал	Состав	Рабочий интервал		H в гидриде, масс. %
		T, °C	P, атм	
Металлы	Mg	300 - 400	1 - 10	7.6
	V	0 - 200	1 - 200	3.5
	Ti	500 - 600	1 - 10	4.0
Интерметаллические соединения	AB <sub>6</sub> (A - La, Mm, Ca; B - Ni, Al, Co, Sn)	0 - 200	0.1-150	1.2-1.5
	AB <sub>2</sub> (A - Ti, Zr; B - Cr, Mn, Fe)	-70-150	0.1 - 250	1.5-2.5
	AB (A - Ti, Zr; B - Fe, Ni)	0 - 150	1 - 100	1.7-2.0
	A <sub>2</sub> B (A - Mg; B - Ni, Cu)	200 - 300	1 - 100	2.5-3.7
Сплавы	На основе Mg: Mg-Ni, Mg-Ni-RE	250 - 400	1 - 10	4-7
	На основе V: V-Cr-Mn	0 - 200	1 - 150	1.8-3.7
	На основе Ti: Ti-Al-Ni	200 - 600	1 - 10	3-5

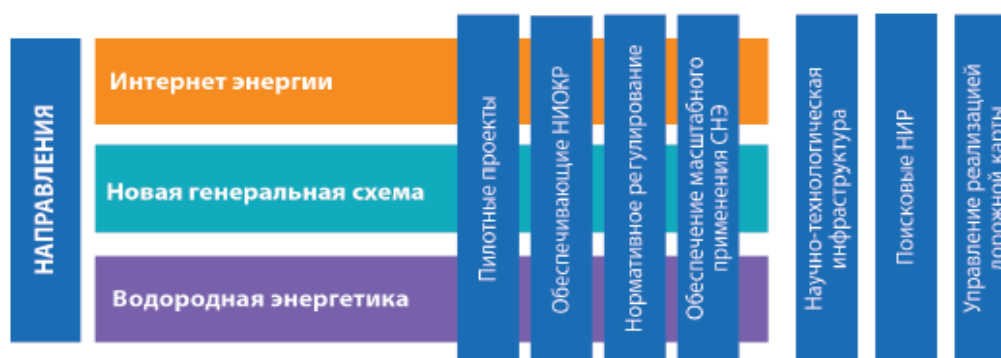


Рис. 5. Структура дорожной карты по развитию рынка систем накопления электроэнергии в России

Технико-экономический параметр	Единицы	Значение
<b>Экспорт водорода</b>		
Энергетическая эффективность (удельный расход энергии) выработки водорода (power-to-gas)	кВт·ч/Нм <sup>3</sup>	<4,5
Массовое содержание водорода в носителе и/или системе хранения	%	>6,1
Удельная стоимость производства и транспортировки водорода на ЖЦ (удельная стоимость)	Долл. США/Нм <sup>3</sup>	<0,3

Рис. 6. Требования к перспективным СНЭ российского производства для различных сфер применения



Для развития рынка водородных накопителей энергии начинать нужно с пилотных проектов. К примеру, фирма ООО «Градиент Килби», находящаяся в г. Иннополис, предлагает запастись избыток сгенерированной солнечной (ветряной-, гидро-) электростанцией энергии. В качестве накопителя энергии применяется жидкий органический носитель водорода (ЛОНС). Главным промежуточным компонентом является вода, весь процесс экологичен и не выделяется токсичных элементов. Водород переходит и, наоборот, высвобождается из соединения ЛОНС путем каталитического гидрирования и дегидрирования. Жидкостью-носителем является N-этилкарбазол.

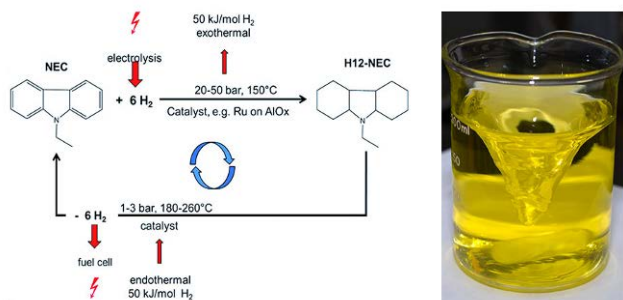


Рис. 7. Цикл взаимодействия жидкости –носителя (N-этилкарбазола)

Преимущества данного решения:

- полностью обратимый процесс гидрирования и дегидрирования;
- водород в соединении с жидким органическим носителем не летуч;
- высокая чистота водорода;
- уменьшение объема хранения водорода;
- полный контроль процесса гидрирования и дегидрирования;
- безопасность, невоспламеняемость;

С применением указанной выше технологии был разработан проект офисного комплекса с запасом электроэнергии 15,75 МВт\*ч. Накопитель энергии (рис. 8) сочетает в себе технологию электролиза, топливных элементов и хранения водорода в органической жидкости.

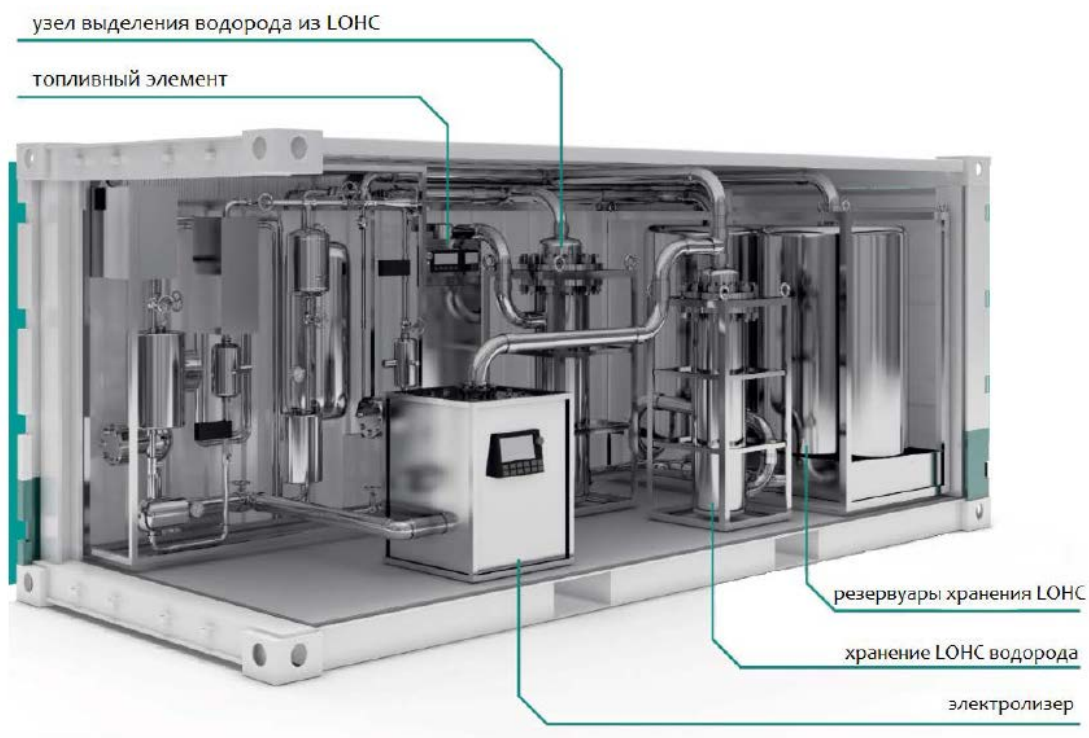


Рис. 8. Система накопления энергии

В небольшом городке Манилла (Manilla) в австралийском штате Новый Южный Уэльс началась реализация проекта по хранению энергии в «твердом водороде». Проект Manilla Community Solar, предполагающий перевод местного сообщества на энергию Солнца, включает в себя солнечную электростанцию мощностью 4,5 МВт,

литий-ионный накопитель энергии мощностью/емкость 4,5 МВт/4,5 МВт\*ч и водородную систему накопления энергии (СНЭ) мощностью 2 МВт и ёмкостью 17 МВт\*ч. Проект поддержан грантом правительства штата в размере 3,5 млн. австралийских долларов. Избыточная солнечная энергия в Манилле будет

преобразовываться в  $H_2$ , который будет храниться в твердом материале, называемом борогидридом натрия ( $NaBH_4$ ). Данный материал может впитывать водород, как губка, а затем выделять  $H_2$  обратно. Выпущенный обратно водород направляется в топливный элемент для выработки электроэнергии. Система позволяет экономно хранить водород при высокой плотности и низком давлении без необходимости энергоемкого сжатия или сжижения. Хранилище представляет собой стандартные 20-футовые контейнеры, которые могут транспортироваться в обычном порядке.

### Выводы

В данной работе рассмотрены основные физические и химические методы хранения водорода. Проведено подробное сравнение технических характеристик данных методов хранения. Показано, что наиболее перспективным из рассмотренных является хранение в связанном виде.

### Список литературы

1. F.Lamari Darkrim, P. Malbrunot, G.P. Tartaglia, Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 27, Issue 2, 2002, Pages 193-202, ISSN 0360-3199, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00103-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00103-3).
2. Kaisheng Xia, Qiuming Gao, Chundong Wu, Shuqing Song, Meiling Ruan, Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3, Carbon, Volume 45, Issue 10, 2007, Pages 1989-1996, ISSN 0008-6223, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.06.002>.
3. Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 9, 2007, Pages 1121-1140, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>.
4. Asbjørn Klerke, Claus Hviid Christensen, Jens K. Nørskov and Tejs Vegge, Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities, J. Mater. Chem., 2008, 18, 2304-2310
5. Dimitri Mignard, Colin Pritchard, A review of the sponge iron process for the storage and transmission of remotely generated marine energy, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 18, 2007, Pages 5039-5049, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.06.032>.
6. Р.В. Радченко, А.С. Мокрушин, В.В. Тюльпа Водород в энергетике Учебное пособие Издательство Уральского федерального университета, 2014. – 230с.
7. Доклад в Ганновере в 2013 году «Введение в водородную энергетику и топливные элементы» И.К. Ландграф «Филиал ЦНИИ СЭТ» ФГУП «Крыловский гос. Научный центр»
8. Лекция профессора Ю.А. Добровольского Топливные элементы для транспорта: прошлое, настоящее, будущее. 2014 г.
9. Водородные энергетические технологии: Материалы семинара лаборатории ВЭТ ОИВТ РАН: сб. науч. тр. / редкол.: Д.О. Дуников (отв. ред.) [и др.]. — М.: ОИВТ РАН, 2017. – Вып. 1. - 190 с.
10. Ю. Удальцова, Д. Холкина Центр стратегических разработок. Экспертно-аналитический доклад «Рынок систем накопления электроэнергии в России: Потенциал развития», 2018г.
11. <https://gradientkilby.ru/>
12. Д.Р. Алтунбаев, Д.А. Паслов Магистерская диссертация на тему: «Водородная система автономного энергообеспечения малой мощности»
13. Б.П. Тарасов Возможность применения металлгидридных аккумуляторов и компрессоров водорода на автотранспорте. АО «СКТБЭ»-ИПХФ РАН-ЦК НТИ.
14. А.В. Долголаптев «О перспективах массового рыночного применения водорода на транспорте и в энергетике» презентация НТ АНО «ЦВЭТ»
15. Л.М. Кустов «Перспективные материалы для хранения водорода» Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
16. <https://renen.ru/hranenie-solnechnoj-energii-v-tyvordom-vodorode/>
17. Б.П. Тарасов «Хранение водорода для накопления энергии» Презентация ИПХФ РАН Черноголовка.
18. Averina J.M., Zhukov D.Yu., Kurbatov A.Yu., Kalyakina G.E., Desiatov D.Y. Study of technical and economic features of solid oxide fuel cells // В сборнике: 19th International scientific geoconference SGEM 2019. Conference proceedings. 2019. С. 473-480.

УДК 621.6

Шафиев Д.Р., Трапезников А.Н., Хохонов А.А., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Субчева Е.Н.

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА В ПРОМЫШЛЕННОМ МАСШТАБЕ. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

**Шафиев Д.Р., Трапезников А.Н., Хохонов А.А.** - ПАО «КАМАЗ», Научно-технический центр, Набережные Челны, Россия

**Агарков Д.А., Бредихин С.И.** - ИФТТ РАН, Черногловка, Россия

**Чичиров А.А.** - Казанский Государственный Энергетический Университет, Казань, Россия

**Субчева Е.Н.** - Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*В данной статье рассмотрены различные методы получения водорода в промышленных масштабах. Проведено подробное сравнение методов по эффективности и производительности: паровая конверсия метана, газификация угля, коксование, разложение жидких и газообразных углеводородов, электролиз воды, атомно-водородная энергетика, биотехнологические и альтернативные источники.*

**Ключевые слова:** водород, производство, промышленный масштаб, сравнительный анализ

## METHODS FOR OBTAINING HYDROGEN ON AN INDUSTRIAL SCALE. COMPARATIVE ANALYSIS

Shafiev D.R., Trapeznikov A.N., Khokhonov A.A. - PJSC "KAMAZ", Scientific and Technical Center, Naberezhnye Chelny, Russia

Agarkov D.A., Bredikhin S.I. - ISSP RAS, Chernogolovka, Russia

A.A. Chichirov - Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

E.N. Subcheva - Russian University of Chemical Technology named after DI. Mendeleev, Moscow, Russia

*This article discusses various methods for producing hydrogen on an industrial scale. A detailed comparison of methods in terms of efficiency and productivity was carried out: steam reforming of methane, coal gasification, coking, decomposition of liquid and gaseous hydrocarbons, water electrolysis, atomic-hydrogen energy, biotechnological and alternative sources.*

**Key words:** hydrogen, production, industrial scale, comparative analysis

Водород практически не встречается в природе в чистом виде, его получают из других соединений с помощью различных методов. Существует множество способов получения водорода, и это является одним из основных преимуществ водородной энергетики, поскольку снижает зависимость отрасли от отдельных видов сырья и методов производства.

Для получения водорода в промышленных масштабах (т.е. в больших объемах) чаще всего

используются следующие основные методы и источники (рис. 1):

1. из природных топлив (например – метан);
2. электролиз и термическое разложение воды;
3. атомно-водородная энергетика;
4. биотехнологические и альтернативные источники.

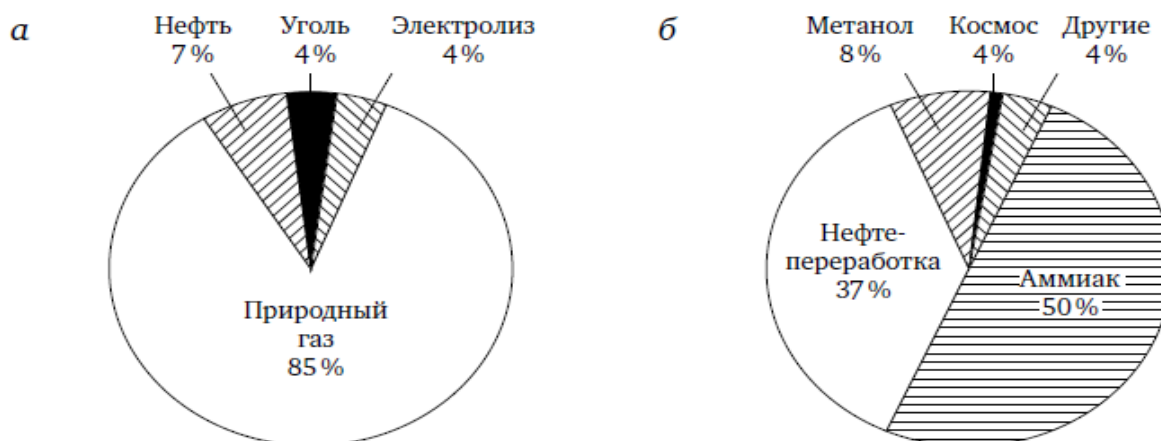


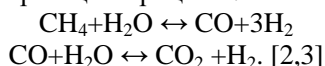
Рис. 1. Структура мирового производства (а) и потребления (б) водорода

Ниже будут подробно рассмотрены приведенные выше методы получения водорода.

### 1.1 Паровая конверсия метана

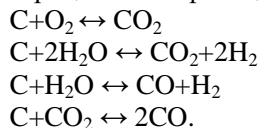
Паровая конверсия метана [1] в настоящее время – наиболее широко используемый метод производства водорода, по этой технологии получается около 85 % водорода, производимого в данный момент мире. Это связано с достаточно высокой (более 80 %) эффективностью процесса его реализации на уровне крупномасштабного производства. В результате стоимость водорода для этой технологии оказывается самой низкой по сравнению со стоимостью водорода, полученного другими методами.

Основные реакции процесса:



### 1.2 Газификация угля

Является старейшим способом получения водорода [4,5]. Первый газогенератор был построен в Великобритании в 40-х годах XIX века. Получение водорода из угля связано с термическим разложением воды, а уголь используется в качестве энергоресурса и химического реагента, на уголь одновременно действуют водяным паром и кислородом — происходит процесс парокислородной конверсии. Для данного метода характерны большие единичные мощности агрегатов и отсутствие ограничений по потокам энергии. Основные реакции процесса газификации угля:



Основные недостатки методов получения водорода из природных топлив — выбросы в атмосферу больших количеств  $\text{CO}_2$ , утилизация которого требует значительных капитальных затрат и эксплуатационных расходов, тем самым существенно повышая стоимость конечного продукта. Кроме этого, являясь идеальным для крупномасштабного производства, метод плохо адаптируется вниз по мощности на установки малой производительности, необходимые для децентрализованного производства водорода (например, для заправочных станций, автономных

энергосистем и так далее). Еще одним недостатком метода является наличие в конечном продукте примесей  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , что предъявляет дополнительные требования к очистке водорода при его использовании в ряде устройств (например, в топливных элементах с водно-щелочным или твердым полимерным электролитом) [2,3].

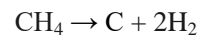
### 1.3 Коксование

Коксование – это разложение при высокой температуре без доступа воздуха твердых и жидких горючих ископаемых с образованием летучих веществ и твердого остатка – кокса. [6,7].

Коксованию могут быть подвергнуты каменные и бурые угли, торф, каменноугольный пек, бурогоугольная и каменноугольная смола. Газообразные продукты, получаемые при коксовании, наряду с водородом содержат  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , водяные пары, летучие газообразные углеводороды. Содержание водорода в газообразных продуктах коксования может существенно различаться – от 20 % об. в торфе, 35 % в буром угле и 50 % в каменном угле, до 80 % в бурогоугольной и каменноугольной смолах.

### 1.4 Разложение жидких и газообразных углеводородов

Водород может получаться и при сильном нагревании углеводородов [8,9], например, метана [10]:



Термическое разложение углеводородов может быть проведено различными технологическими методами. Например, углеводороды впрыскивают в расплавленное железо. Происходит распад углеводорода с образованием свободного водорода и растворением углерода в жидком металле. Выделившийся углерод выжигают из железа при продувке расплава воздухом или кислородом. При выжигании углерода тепла получается больше, чем требуется для разложения углеводорода. Избыток тепла используют для получения пара.

## 2. Электролиз воды

Электролиз – совокупность электрохимических окислительно-восстановительных процессов, происходящих при прохождении электрического тока через электролит с погруженными в него электродами [11].

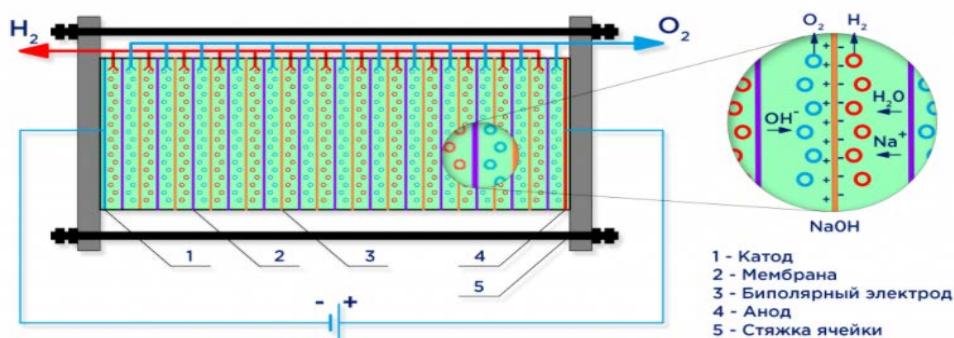


Рис. 2. Принципиальная схема промышленного щелочного электролизера



Деминерализованная вода, используемая в промышленных электролизных установках сама по себе является слабым электролитом, поэтому в нее добавляют сильные электролиты для увеличения проводимости электрического тока. Зачастую выбирают электролиты с меньшим катионным потенциалом, чтобы исключить конкуренцию с катионами водорода: КОН или NaOH [12] (рис. 2).

Общая электрохимическая реакция, протекающая на электродах, выглядит следующим образом:

реакция на аноде:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H} + 4\text{e}^-$  – выделение кислорода;

реакция на катоде:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  – выделение водорода.

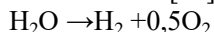
В настоящее время существуют три способа реализации электролизной технологии производства водорода, отличающиеся типом используемого электролита и условиями проведения электролиза (таблица 1).

Табл. 1. Электролиз воды с применением разных типов электролизеров

Тип электролизёра	Энергозатраты, кВт·ч/м <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	Температура, К	Производительность, м <sup>3</sup> /ч H <sub>2</sub>	Давление, МПа	КПД по электрической энергии, %
щелочной	4,5-5,5	370-420	до 500	0,1-5	50-65
с твердым полимерным электролитом (ТПЭ)	3,5-4,5	310-360	до 100	0,1-15	65-85
с твердым оксидным электролитом (ТОЭ)	2,7-3,5	1000-1170		0,1-3	85-95

### 2.1 Щелочные электролизеры

Щелочной электролиз – устройство, использующее процесс прохождения электрического тока через раствор электролита (20-30 % раствор КОН или NaOH) от анода к катоду, вследствие которого на них образуются газы: водород и кислород, соответственно [13]:



на катоде  $2\text{OH}^- \rightarrow 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

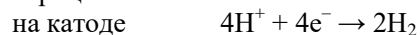
на аноде  $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

### 2.2 Электролизеры с твердым полимерным электролитом (ТПЭ)

Этот способ производства водорода [14] исторически связан с появлением перфторированной ионообменной мембраны «Nafion» фирмы DuPont. Первые электролизёры с ТПЭ были созданы в 1966 г.

Мембрана таких электролитов – газоплотная полимерная на основе перфторированного углерода, обладает механической прочностью, химической стойкостью и высокой электропроводностью.

Общая химическая формула проходящих на электродах процессов:



Преимуществами электролизеров с ТПЭ перед щелочными являются более высокая эффективность процесса, широкий диапазон и скорость регулирования производительности, короткое время пуска и останова, возможность получать водород более высокой чистоты и давления на выходе, компактность и удобство в эксплуатации, отсутствие токсичной щелочи в устройстве.

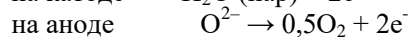
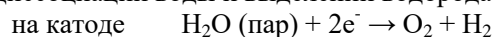
ТПЭ электролизёрыкратно дороже водно-щелочных аналогичной производительности, но при

этом экологически чисты и менее энергозатратны, имеют значительно меньшие массогабаритные характеристики, повышенный уровень безопасности, возможность работы в нестационарных режимах, простое обслуживание. Важной особенностью систем электролиза воды с помощью ТПЭ является то, что чистота производимого водорода соответствует качеству газов, требующегося для использования в топливных элементах с ТПЭ. При этом и сами электролизные системы на основе ТПЭ предъявляют более жесткие требования к чистоте подаваемой воды.

Оценка, сделанная исходя из одного и того же срока службы (около 5 лет), показывает, что стоимость водорода, произведенного методом электролиза с ТПЭ, даже меньше, чем стоимость водорода, произведенного методом щелочного электролиза, особенно если принять во внимание стоимость зданий, вспомогательного оборудования, затраты на очистку водорода и утилизацию щелочного раствора.

### 2.3 Электролизеры с твердооксидным электролитом (ТОЭ)

Высокотемпературный электролиз водяного пара проводится в ячейках с твердым электролитом на основе диоксида циркония, модифицированных гетеровалентными добавками оксидов некоторых редкоземельных элементов для увеличения его электропроводности [15]. Подобный электролит обладает анионной проводимостью – ток через него переносится ионами кислорода, образующимися при диссоциации воды и выделении водорода на катоде:



Водород отводится из катодного пространства вместе с неразложившимся паром. Процесс электролиза водяного пара проходит при значительно более низком напряжении по сравнению с электролизом водных растворов. Однако жесткие условия работы затрудняют подбор достаточно стойких в условиях анодной поляризации материалов для анода и создание надежной ячейки анод-электролит-катод, выдерживающих изменение температуры от комнатной до рабочей электролиза.

При реализации этого процесса создается возможность резкого сокращения расхода *электроэнергии* на производство электролитического водорода – не вся энергия должна поступать в виде электричества, часть энергии можно подводить в виде *тепла*, причем чем выше рабочая температура цикла, тем большая доля тепловой энергии может в нем быть подведена из внешнего источника, полученная, например, за счет сжигания углеводородного топлива, утилизации энергии ядерного реактора или ТЭС, из возобновляемых источников.

К недостаткам электролизёров с твердым оксидным электролитом следует отнести ограниченные возможности регулирования производительности, длительное время пуска и останова, связанные с тем, что керамические элементы электролизера плохо переносят термодиклирование.

Электролизёры с ТОЭ перспективны для получения электроэнергии в стационарных установках, однако существуют они пока только в виде экспериментальных и опытных образцов.

При современном состоянии техники электролиза воды и экономики производства водорода электрохимический метод получения водорода и кислорода для крупных потребителей не может конкурировать с химическими методами, его доля в получении водорода уменьшается за счет роста производства посредством других методов. В настоящее время он является рентабельным для потребителей, предъявляющих высокие требования к чистоте водорода и кислорода, для установок малой мощности, а также при наличии очень дешевой электроэнергии и отсутствии углеводородного сырья.

### 3. Атомно-водородная энергетика

Ядерная технология обладает практически неограниченными ресурсами дешевой энергии для производства водорода, к тому же при производстве электричества, тепла и водорода ядерная энергетика оказывает наименьшее воздействие на окружающую среду в сравнении с использованием углеродных ресурсов. Используя произведенное ядерной энергией электричество можно, применив электролиз, разделить воду на водород и кислород.

### 4. Биотехнологические и альтернативные источники

#### 4.1 Получение водорода из биомассы

Водород из биомассы получается термохимическим или биохимическим способом.

При термохимическом способе биомассу нагревают без доступа кислорода до температуры 500-800°C (для отходов древесины), что намного ниже температуры процесса газификации угля. В результате процесса выделяется  $H_2$ ,  $CO$  и  $CH_4$ .

При биохимическим процессе водород вырабатывают различные бактерии. Для ускорения производства водорода из полисахаридов (крахмал, целлюлоза), содержащихся в биомассе, возможно применение различных энзимов. Процесс проходит при температуре 30 °C при нормальном давлении. Себестоимость процесса около \$2 за килограмм водорода.

#### 4.2 Получение водорода с использованием водорослей

Учёные калифорнийского университета в Беркли (UC Berkeley) в 1999 году обнаружили, что если водорослям не хватает кислорода и серы, то процессы фотосинтеза у них резко ослабевают, и начинается активная выработка водорода. Водород может производить группа зелёных водорослей, например, *Chlamydomonas reinhardtii*. Водоросли могут производить водород из морской воды или канализационных стоков.

#### 4.3 Получение водорода из твердых бытовых отходов

Разрабатываются различные новые технологии производства водорода. Например, Лондонское Водородное Партнёрство опубликовало исследование о возможности производства водорода из муниципального мусора.

Для сравнения альтернативных процессов нужно рассмотреть экономические затраты. Паровая конверсия метана и газификация угля, однако, остаются наиболее дешевым источником водорода. Переход к электролизу или термохимическим циклам достаточно длительный и дорогостоящий процесс.

В заключении приведены приблизительные оценки сравнительной стоимости некоторых способов получения водорода [16, 17]:

Технология получения водорода	Стоимость, USD за 1 кг $H_2$
Паровая конверсия метана	1,5-3
Газификация угля	2-2,5
Электролиз воды	>4
Солнечный и фото-электролиз воды	>4,5
Из биомассы	5-7
Высокотемпературный электролиз воды(АЭС)	7,5

#### Источники:

1. Jianguo Xu, Gilbert F. Froment, "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics", *AIChE Journal*, Volume 35, Issue 1, January 1989, Pages 88-96
2. Р.В. Радченко, А.С. Мокрушин, В.В. Тюльпа Водород в энергетике: учеб. пособие, 2014.

3. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение : справочник. М. : Химия, 1989.
4. Gary J. Stiegel, Massood Ramezan, Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future, International Journal of Coal Geology, Volume 65, Issues 3–4, 2006, Pages 173-190, ISSN 0166-5162, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.05.002>.
5. Calin-Cristian Cormos, Fred Starr, Evangelos Tzimas, Stathis Peteves, Innovative concepts for hydrogen production processes based on coal gasification with CO2 capture, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 33, Issue 4, 2008, Pages 1286-1294, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.048>.
6. <https://neftegaz.ru/science/chemistry/332059-tehnologiya-proizvodstva-neftyanogo-koksa-i-ispolzuemoe-v-promyshlennosti-syre/>
7. J. Kim, H. Choi, J. Lim, Y. Rhim, D. Chun, S. Kim, S. Lee, J. Yoo, Hydrogen production via steam gasification of ash free coals, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 38, Issue 14, 2013, Pages 6014-6020, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.058>.
8. D. Hirsch, A. Steinfeld, Solar hydrogen production by thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow reactor, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 29, Issue 1, 2004, Pages 47-55, ISSN 0360-3199, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00048-X).
9. Naresh Shah, Devadas Panjala, and Gerald P. Huffman, Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane, Energy Fuels 2001, 15, 6, 1528–1534, Publication Date: November 3, 2001, <https://doi.org/10.1021/ef0101964>
10. Tiina Keipi, Henrik Tolvanen, Jukka Konttinen, Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies, Energy Conversion and Management, Volume 159, 2018, Pages 264-273, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.063>.
11. [http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article\\_4474.html](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_4474.html)
12. <https://general-gas.ru/info/elektroliz-vody-v-promyshlennykh-generatorakh-vodoroda/>
13. W. Hug, J. Divisek, J. Mergel, W. Seeger, H. Steeb, Highly efficient advanced alkaline electrolyzer for solar operation, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 17, Issue 9, 1992, Pages 699-705, ISSN 0360-3199, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90090-J](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90090-J).
14. Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, Energy and exergy analysis of hydrogen production by a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer plant, Energy Conversion and Management, Volume 49, Issue 10, 2008, Pages 2748-2756, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.018>.
15. Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC), International Journal of Hydrogen Energy, Volume 33, Issue 9, 2008, Pages 2337-2354, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.048>.
16. <http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production.htm>
17. Averina J.M., Zhukov D.Yu., Kurbatov A.Yu., Kalyakina G.E., Desiatov D.Y. Study of technical and economic features of solid oxide fuel cells // В сборнике: 19th International scientific geoconference SGEM 2019. Conference proceedings. 2019. С. 473-480.

УДК 621.6

Бобровский В.А., Шафиев Д.Р., Трапезников А.Н., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Аверина Ю.М.

## ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ СПОСОБОВ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ ГРУЗОВОГО ТРАНСПОРТА

**Бобровский В.А., Шафиев Д.Р., Трапезников А.Н.** - ПАО «КАМАЗ», Научно-технический центр, Набережные Челны, Россия

**Агарков Д.А., Бредихин С.И.** - ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

**Чичиров А.А.** - Казанский Государственный Энергетический Университет, Казань, Россия

**Аверина Ю.М.** - Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*В настоящей работе приводятся различные методы хранения и транспортировки водородного топлива для грузового транспорта. Приведено сравнение преимуществ и недостатков различных способов.*

*Ключевые слова:* водород, хранение, транспортировка, водородное топливо, грузовой транспорт

## SELECTION OF OPTIMAL METHODS OF STORING AND TRANSPORTING HYDROGEN FUEL FOR FREIGHT TRANSPORT

Bobrovsky V.A., Shafiev D.R., Trapeznikov A.N. - PJSC "KAMAZ", Scientific and Technical Center, Naberezhnye Chelny, Russia

Agarkov D.A., Bredikhin S.I. - ISSP RAS, Chernogolovka, Russia

A.A. Chichirov - Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

Averina Yu.M. - Russian University of Chemical Technology named after DI. Mendeleev, Moscow, Russia

*In this paper, various methods of storage and transportation of hydrogen fuel for freight transport are presented. Comparison of advantages and disadvantages of different methods is given.*

*Key words:* hydrogen, storage, transportation, hydrogen fuel, freight transport

В наши дни водород является одним из самых перспективных источников энергии среди альтернативных видов топлива. Имеется несколько вариантов эффективного применения водорода на транспорте как в виде основного вида топлива, так и в качестве добавки к углеводородным топливам. При решении эксплуатации водорода в качестве альтернативного топлива необходимо решить серьезный вопрос транспортировки водорода как на борту транспортного средства, так и до стационарных хранилищ.

Хранить водород можно в газообразном виде под давлением, в жидком состоянии, в связанном виде в твердых или жидких носителях, а также в форме химических соединений, которые при разложении выделяют водород (аммиак, жидкие углеводороды). Для транспорта наиболее важными являются следующие технологии:

- хранение сжатого газообразного водорода в резервуарах высокого давления;
- хранение жидкого водорода;
- хранение водорода в виде гидридов;
- хранение водорода в жидких носителях.

Необходимо понимать, что хранение водорода существенно отличается от хранения других видов топлив тем, что необходимо обеспечивать надежность и безопасность системы хранения водорода в резервуарах. Системы хранения водородного топлива работают в неблагоприятных условиях: при низких температурах и высоком

давлении, при использовании материалов, активных на воздухе [1,2].

### Транспортировка жидкого водорода

Водород в жидком состоянии находится в узком интервале температур: от точки кипения около температуры 20 К (-253 °С) до точки замерзания около 14 К (-259 °С). Это свойство водорода особо важно с точки зрения технологий его хранения в жидком виде. Если температура поднимается выше точки кипения, то водород мгновенно переходит из жидкого состояния в газообразное. Во избежание перегрева, заполняемые сосуды необходимо прежде охладить до температуры, близкой к точке кипения водорода. Далее можно приступить к заполнению резервуаров жидким водородом.

Сжижение водорода – весьма энергоемкий и дорогостоящий процесс в связи с неизбежными потерями от испарения, но транспортные расходы для данного вида топлива незначительны [3,4]. Технологии транспортировки водорода достаточно разработаны. В советское время уже были разработаны автомобильные цистерны ТРЖВ-20 (емкость 20 м<sup>3</sup>) и ТРЖВ-24 (24 м<sup>3</sup>) для транспортировки жидкого водорода на большие расстояния [5]. В наши дни имеется ряд компаний, выпускающих под заказ цистерны различной емкости для транспортировки жидкого водорода как автотранспортом, так и по железной дороге.

Цистерны для транспортировки жидкого водорода должны удовлетворять ряду требований:

- конструкция цистерны обязана обеспечивать прочность и надежность в работе, длительную безопасную эксплуатацию;
- расход жидкого водорода на предварительное охлаждение цистерны перед

заполнением продуктами должен быть минимальным;

- конструкция должна быть оснащена средствами для быстрого заполнения и выдачи жидкого водорода [3].

Табл. 1. Сводная таблица потерь:

Наименование потерь	Потери, %	Примечание
Захолаживание резервуара	<15	Не менее двух раз в год
Несовершенство вакуумной теплоизоляции	0,5 в сутки	Для цистерны 4,5-8,2 т в год
Испарение при заправке	4	Для резервуара 4,5-0,18 т
Потери на создание перепада давления между установкой сжижения и емкостью	1,5	

Резервуары изготавливают цилиндрическими и сферическими. Крупногабаритные емкости принято делать сферическими для снижения потерь на испарение. Автоцистернами жидкий водород перевозят на расстояния более 1,6 тыс. км [1].

Преимущества данного способа хранения:

- высокая энергетическая плотность и небольшой объем;
- относительная маленькая себестоимость и эффективность криогенных резервуаров.

Недостатки:

- большое энергопотребление и высокая стоимость;
- сложность обращения с криогенными жидкостями.

### Транспортировка газообразного водорода

Для перевозки газообразного водорода используются стальные цилиндрические резервуары. Давление в цистерне составляет порядка 20 МПа. Такие цистерны доставляют к месту эксплуатации на автомобильных и железнодорожных платформах.

Перевозка небольшого количества топлива осуществляется в стальных бесшовных баллонах малого объема до 12 дм<sup>3</sup> и средних емкостях объемом от 20 до 50 дм<sup>3</sup>. Давление в таких баллонах так же составляет порядка 20 МПа [3,4].

Стоимость перевозки сжатого водорода грузовиками достаточно высока – немного меньше, чем по трубопроводу из-за низкой плотности водорода. Трейлеры для перевозки водорода под давлением эффективны для удовлетворения потребностей мелких потребителей, и высокая стоимость доставки может компенсироваться отсутствием потерь [3]. В настоящее время доставка газообразного водорода на трейлерах – самый простой способ, особенно в тех районах, где нет трубопроводов [6]. Он также удобен для доставки на заправочные автостанции, когда трейлеры с водородом остаются на местах, и при этом не требуется постоянно действующая инфраструктура для хранения газообразного водорода.

Преимущества данного способа транспортировки:

- отсутствие потерь водорода;

- не требуется создание инфраструктуры для хранения на месте потребления.

Недостатки:

- целесообразно для небольших потребителей;
- высокая стоимость транспортировки.

### Транспортировка водорода с помощью носителей

Транспортировка с помощью носителей при использовании существующей инфраструктуры позволила бы избежать многих проблем, связанных с доставкой водорода в газообразном или жидком видах, а также снизить затраты [1].

Носители должны удовлетворять следующим требованиям [7, 9]:

- сохранение фазового состояния в заданном диапазоне температур и давлений;
- высокая объемная и массовая плотности по водороду;
- простая разгрузка водорода;
- экологическая безопасность.

В качестве эффективных носителей водорода рассматриваются водородоемкие химические соединения, такие как аммиак и углеводороды. Из этих веществ водород получается при помощи химических реакций.

Преимущества хранения и транспортировки водорода в форме аммиака и углеводородов на дальние расстояния, в том числе по трубопроводам, состоят в возможности высокой плотности водорода (до 100 кг/м<sup>3</sup>). Однако в этих формах хранения водорода среда хранения используется, в основном, однократно. При выгрузке водорода выделяется экологически безопасный продукт (например, азот в случае аммиака). Нет надобности возвращать носитель на новую заправку, но побочный продукт обязан быть безвредным и практически не иметь цены.

Существуют и «восстанавливаемые» носители, содержащие водород, которые транспортируют на топливную станцию, где из них выделяют водород, а затем возвращают для новой заправки. Например, к таким носителям относятся гидриды металлов. При использовании в качестве носителей гидридов металлов целесообразно

применять одинаковые гидриды в отдающей и принимающей водород системе, тогда теплота, выделяемая принимающей системой, может быть использована для выделения водорода из системы доставки [3].

В качестве возможных носителей водорода, кроме традиционных аммиака, жидких углеводородов, гидридов металлов, также рассматривают и водородные клатраты, наноструктуры. Однако основные результаты их изучения относятся к возможности хранения водорода [8], а технологических решений использования их для транспортировки водорода пока нет.

Преимущества данного способа хранения и транспортировки:

- минимальная стоимость транспортировки в перспективе;
- умеренные давления и температуры при доставке.

Недостатки:

- сложность применения на местах из-за необходимости трансформации для получения водорода;
- повышенное энергопотребление.

#### Выводы

Рассмотренные разновидности транспортировок водородного топлива будут применяться в разной степени. Совокупность этих способов может использоваться на разных этапах развития рынка в зависимости от способов производства водорода.

Грузовой транспорт со специальными резервуарами под давлением может использоваться на начальных периодах перехода к водородной экономике, так как потребность будет невелика. А этот способ позволят максимально исключить потери при перевозке.

Транспортировка топлива в криогенных автоцистернах является наиболее экономичной для

средних по объему потребителей. Возможна транспортировка относительно больших количеств водорода и доставка водорода во все географические зоны. Экономическая целесообразность всегда будет определять приоритетный способ транспортировки.

#### Список используемой литературы:

1. Алексеева О.К., Козлов С.И., Фатеев В.Н. Транспортировка водорода – Транспорт на альтернативном топливе. – 2011, №4.
2. Козлов С.И., Фатеев В.Н. Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы / Под ред. Е.П. Велихова. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2009. – 520 с.
3. Simbeck D.D., Chang E. «Hydrogen supply: Cost estimates for hydrogen pathways. Scoping analysis» SFA Pasifi c Jul. Mountain View, CA 2002.
4. Joseph T. Hydrogen Fuel Air Products and Chemicals, Inc. Allentown, PA NGV TF Washington D.C. August 4, 2005.
5. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справ. изд. Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубровкина. – М., Химия, 1989. – 672с.
6. [http://transpowerusa.com/zero\\_emission\\_solutions/hydrogen\\_delivery\\_systems.html](http://transpowerusa.com/zero_emission_solutions/hydrogen_delivery_systems.html)
7. FreedomCAR & Fuel partnership. Hydrogen Delivery Technologies Roadmap 5 November 2005.
8. Алексеева О.К., Козлов С.И., Самсонов Р.О., Фатеев В.Н. Системы хранения водорода // Транспорт на альтернативном топливе. – 2009. – № 5(11). – С.72-79.
9. Averina J.M., Zhukov D.Yu., Kurbatov A.Yu., Kalyakina G.E., Desiatov D.Y. Study of technical and economic features of solid oxide fuel cells // В сборнике: 19th International scientific geoconference SGEM 2019. Conference proceedings. 2019. С. 473-480.

УДК 658.8

Силенок А. Р., Ветрова О. Б.

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕКУЩИЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ

**Силенок Алексей Родионович**, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. Москва, Россия.

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

e-mail: [alesilenok@yandex.ru](mailto:alesilenok@yandex.ru)

**Ветрова Ольга Борисовна**, к.х.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. Москва, Россия.

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

e-mail: [patent@muctr.ru](mailto:patent@muctr.ru)

*В статье дан анализ состояния цементной промышленности России за период с 2012 по 2019 годы. Приведены основные технико-экономические показатели – объёмы производства, структура потребляемого топлива, расходы природного сырья. Дан сравнительный анализ ведущих отраслевых компаний, присутствующих на Российском рынке производителей цемента.*

**Ключевые слова:** цементная промышленность, сухой способ производства, мокрый способ производства, структура рынка, топливо, сырая нефть, природный газ, уголь.

## CURRENT STATE AND CURRENT TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF THE RUSSIAN CEMENT INDUSTRY

Silenok Alexey Rodionovich

2nd year master's student of the Faculty of Digital Technologies and Chemical Engineering.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. Moscow, Russia.

Vetrova Olga Borisovna

PhD of Chemical, associate Professor of the Department of Innovative Materials and Corrosion Protection.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. Moscow, Russia.

*The article analyzes the state of the cement industry in the Russia for the period from 2012 to 2019. The main technical and economic indicators are given – production volumes, fuel consumption structure, and natural raw material consumption. A comparative analysis of the leading industrial companies present on the Russian market of cement producers is given.*

**Keywords:** cement industry, dry production method, wet production method, market structure, fuel, crude oil, natural gas, coal.

Цементная промышленность является одной из старейших в России. В настоящее время цемент и изготавливаемые из него бетон и железобетон являются основными строительными материалами, которые используются в самых разнообразных областях строительства. При этом цемент остается относительно простым, универсальным и дешевым материалом, для изготовления которого требуется довольно доступное сырье: известняк, мергель, глины, мел, гипс и вода [1].

В рейтинге по производству цемента в мире (табл.1) Россия занимает 8 место, производя 58 млн. тонн цемента в год. Для сравнения, в Китае производится свыше 2 млрд. тонн цемента в год [2].

Высокая себестоимость отечественного цемента и низкие требования к качеству и стандартам импортной цементной продукции позволяли зарубежным производителям постоянно наращивать объемы поставок цемента в Россию. Положительная динамика импортных поставок цемента наблюдалась вплоть до 2015 года и, по статистике Росстата, около 30 % от потребляемого в России цемента был импортный[3].

Таблица 1. Рейтинг ведущих мировых стран по производству цемента в 2019 году.

№	Страна	млн. тонн/год
1	 Китай	2 200
2	 Индия	320
3	 Вьетнам	95
4	 США	89
5	 Египет	76
6	 Индонезия	74
7	 Иран	60
8	 Россия	58
9	 Бразилия	55
10	 Республика Корея	55
11	 Япония	54
12	 Турция	51
	Остальные страны	990



На сегодняшний день из-за девальвации российского рубля зарубежные поставщики утратили основное преимущество, и, как следствие, объемы импорта цемента к 2020 году снизились в 10 раз. Структура рынка цемента в России на конец 2019 года представлена на рис. 1.

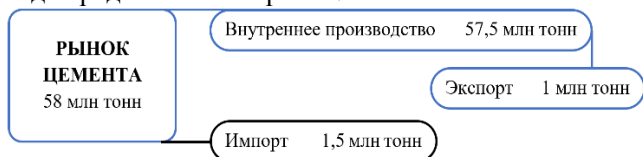


Рис. 1. Структура рынка цемента в РФ за 2019 год.

Как видно из рис. 1, импорт цемента к 2020 году составил 2.6 % от объема производимого в России цемента.

В настоящее время существуют следующие основные способы производства цемента: мокрый, сухой, комбинированный, а также их вариации. Преимуществом сухого метода производства по сравнению с мокрым является более высокий съем клинкера с 1 м<sup>2</sup> печного агрегата, а также более низкий расход топлива. Глобальными тенденциями в производственном процессе цементных заводов являются отказ от мокрого способа производства и постепенный переход на сухой способ производства [4].

Динамика производства цемента в России в целом и отдельно сухим и мокрым способом производства представлена на рис. 2.

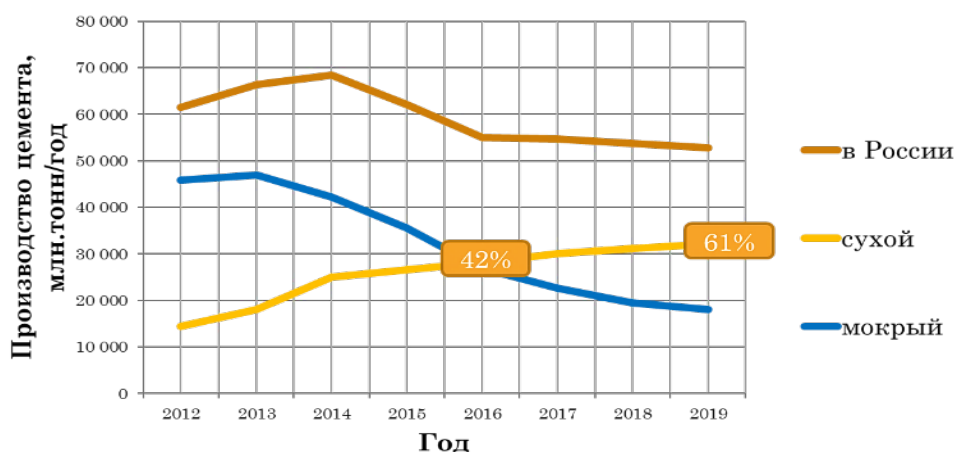


Рис. 2. Динамика производства цемента в России в целом и отдельно сухими и мокрым способом.

Как видно из рис. 2, в целом по России, начиная с 2016 года, производство цемента незначительно снизилось, однако объемы производства цемента сухим способом непрерывно росли и составили 58 % по сравнению с мокрым способом производства. Ключевой проблемой перехода цементных заводов России на сухой способ производства является закупка для реконструкции заводов оборудования за рубежом с привлечением иностранных машиностроительных компаний, что усложняет организацию работ и увеличивает себестоимость выпускаемой продукции.

На сегодняшний день в России насчитывается 63 цементных завода с суммарной производственной мощностью порядка 113,3 млн. тонн цемента в год. Производителей цемента на российском рынке условно можно разделить на три группы: российские

холдинги, объединяющие несколько заводов; российские заводы, не входящие в состав промышленных групп; зарубежные холдинги, осуществляющие свою деятельность на территории России.

К крупнейшим российским холдингам относятся «Евроцемент групп» и «Сибирский цемент». Ведущие зарубежные производители представлены на российском рынке компаниями LafargeHolcim, Heidelberg. Российские заводы, не входящие в состав промышленных групп, выпускают, как правило, небольшие объемы цементной продукции [5].

Доля основных производителей цемента в общем объеме производства цемента в России представлена на рис. 3.

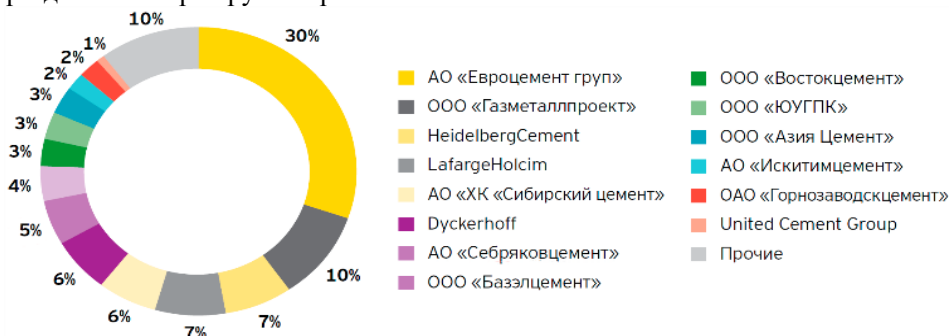


Рис. 3. Производители цемента на российском рынке.

Как видно из рис. 3, основным производителем цемента в России, доля которого составляет 30 %, является АО «Евроцемент групп». Это международный вертикально-интегрированный промышленный холдинг по производству строительных материалов, объединяющий 19 цементных заводов, 16 из которых расположены в России, остальные – в Украине и Узбекистане. Холдинг располагает богатейшей сырьевой базой (запасы нерудных материалов составляют свыше 5,5 млрд. тонн) и входит в пятерку крупнейших мировых цементных компаний. 10% российского рынка цемента занимает холдинг по производству строительных материалов и предоставлению комплексных решений для строительства LafargeHolcim. Холдинг образован в результате слияния в 2015 году двух мировых лидеров по производству и продажам цемента Lafarge и Holcim. Далее, от 7 до 5 % российского рынка цемента занимают «Дюккерхофф» — входит в состав международной группы Buzzi Unicem/Dyckerhoff, которая в свою очередь объединяет производителей цемента в 12 странах мира и занимает три производственные площадки, находящиеся в Свердловской, Челябинской и Омской областях, общая мощность по цементу составляет 5,9 млн. тонн цемента в год; АО «Новоросцемент», основанная ещё в 1882 году, и имеющая в своей структуре три цементных завода суммарной производственной мощностью 5,7 млн. тонн цемента в год; АО ХК «Сибирский цемент», включающий в себя 3 цементных завода суммарной производственной мощностью 5,6 млн. тонн цемента в год и предприятия по производству строительных материалов на основе цемента, предприятие по добыче и первичной обработке известняка и гипсового камня, а также ряд сервисных компаний; компания HeidelbergCement, которая осуществляет свою деятельность более чем в 60 странах мира со штаб-квартирой в городе Гейдельберг (Германия) и представительством компании HeidelbergCement в России ООО «ХайдельбергЦемент Рус», которое осуществляет управление рядом цементных заводов, суммарная мощность которых 4,6 млн. тонн цемента в год; «Востокцемент» – промышленная группа, производящая строительные материалы на собственной сырьевой базе, имеющая в своем составе 3 завода полного цикла по производству цемента на Дальнем Востоке и 4 завода по производству нерудных материалов. Их общая мощность по цементу составляет 4,3 млн. тонн

цемента в год; ООО «Базэлцемент», которое существует с 2006 года и занимает одно из лидирующих мест в цементной промышленности и сфере производства сыпучих строительных материалов, объединяя ряд крупных цементных заводов и карьерных месторождений. Суммарная мощность составляет 3,5 млн. тонн цемента в год.

Таким образом, на российском рынке цемента присутствуют более 10 крупных производителей. В первой половине 2019 года первая пятерка крупнейших промышленных групп занимала 66 % российского рынка цемента. При этом совокупная доля крупнейших производителей, принадлежащих иностранным цементным холдингам (Lafarge Holcim, Heidelberg Cement, Dyckerhoff и United Cement Group), составила 22 % за указанный период. Остальная часть рынка приходится на региональные компании [5].

Основными факторами размещения предприятий цементной промышленности России являются потребительский и сырьевой. Первый выражается в концентрации производства вблизи потенциальных потребителей — крупнейших городов и промышленных центров. Второй обусловлен наличием доступной и недорогой сырьевой базы. В качестве топлива большинство цементных заводов России используют природный газ (88 %), в меньшей степени – уголь (11 %) и лишь 1 завод использует альтернативное топливо – горючий сланец (рис. 4) [6].



Рис. 4. Структура производства цемента по видам используемого топлива.

Несмотря на то, что сырьё относится к возобновляемым ресурсам, скорость возобновления нефти, газа и угля гораздо ниже, чем скорость их потребления. Таким образом, по прогнозу российских учёных природные ресурсы исчерпаются в течение века (рис. 5).

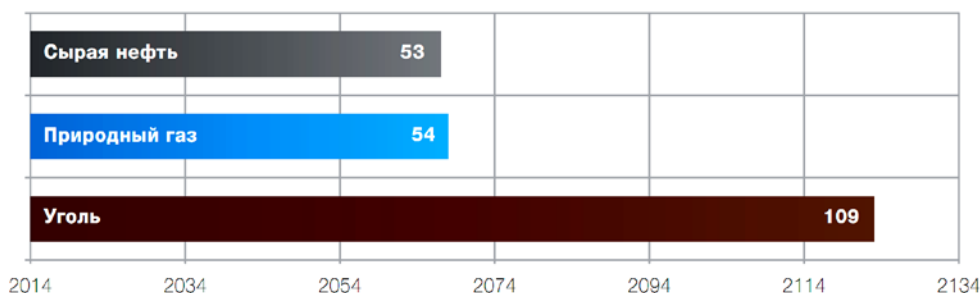


Рис. 5. Сроки истощения ископаемых видов топлива: сырая нефть, природный газ, уголь (годы) [6].

В настоящее время рынок цемента в России практически не зависит от внешних поставок. Внутренний спрос полностью удовлетворяется отечественными производителями. Однако в 2020 году ситуация в цементной промышленности ухудшилась — в январе-марте объем производства цементной продукции вырос относительно прошлого года на 6 % и составил около 9,8 млн тонн, но в апреле сказались последствия распространения COVID-19, и вместо планового роста рынка производство и перевозки цемента сократились (рис. 6).



Рис. 6. Динамика спроса и изменения объемов производства по сравнению с предыдущим годом.

Таким образом, в России технически оснащенное, высокоэффективное

конкурентоспособное производство цемента, полностью удовлетворяющее внутренний рынок в настоящее время и в долгосрочной перспективе.

#### Источники информации

1. Таймасов Б.Т. Технология производства портландцемента : учебное пособие / Б.Т. Таймасов – Шымкент: ЮКГУ, 2003. – 297 с.

2. Roif Expert. Рынок цемента в России: максимальное сокращение импортной продукции / Roif Expert. – 2019. – 96 с.

3. Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс]: офиц. сайт / Росстат. – Режим доступа: <http://www.gks.ru/>. – Дата обращения: 02.10.2020.

4. Рогачёв С.П. Сравнение эффективности производства цемента по мокрому, комбинированному и сухому способам в условиях АО «Себряковцемент» / С.П. Рогачев // Цемент и его применение. – 2018 г. – № 4. – с. 34–38.

5. Багинян К.В. Обзор цементной отрасли стран Евразийского экономического союза / К.В. Багинян, Б.Н. Яценко, И.С. Прутов – М.: «Эрнст энд Янг – оценка и консультационные услуги». – 2020. – 40 с.

6. Проскурякова Л.Н. Возобновляемая энергетика 2030: глобальные выводы и долгосрочные тенденции инновационного развития / Л.Н. Проскурякова, Г.В. Ермоленко. – М.: Высшая школа экономики, 2017. – 97 с.

УДК 620.197.3

Адудин И.А., Орлова К.А., Шелухин М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БЛЕСКООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ

Адудин Игорь Александрович, аспирант, e-mail: iadudin@bk.ru;

Орлова Ксения Александровна, студент 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Шелухин Михаил Александрович студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

*Исследовано влияние введения блескообразующих добавок в электролит на содержание никеля в покрытии. Установлено, что с ростом плотности тока в электролите с введенными блескообразующими добавками в диапазоне плотностей тока от 0,2 до 1 А/дм<sup>2</sup> происходит незначительное снижение содержания никеля в покрытии, при этом, с дальнейшим повышением плотности тока содержание никеля в покрытии увеличивается. Введение блескообразующих добавок практически не влияет на состав сплава, однако значительно улучшает внешний вид покрытия. При этом введение блескообразующих добавок практически не влияет на выход по току сплава. Выявлено, что покрытия сплавом Zn-Ni с оптимальным содержанием никеля (10-15 %) формируются в диапазоне плотностей тока от 0,2 до 4 А/дм<sup>2</sup> при рабочей температуре 20-25 °С.*

**Ключевые слова:** электроосаждение, сплав цинк-никель, Zn-Ni, щелочной электролит, защита от коррозии, гальванотехника, обработка поверхности.

## INVESTIGATION OF THE EFFECT OF GLITTER-FORMING ADDITIVES IN AN ALKALINE ELECTROLYTE ON THE CHARACTERISTICS OF THE ZINC-NICKEL ALLOY COATING

Adudin I.A., Orlova K.A., Sheluhin M.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The effect of the introduction of brightening additives into the electrolyte on the nickel content in the coating was investigated. It was found that with an increase in the current density in the electrolyte with the added brightening additives in the current density range from 0.2 to 1 A / dm<sup>2</sup>, a slight decrease in the nickel content in the coating occurs, while, with a further increase in the current density, the nickel content in the coating increases. The introduction of brightening additives practically does not affect the alloy composition, however, it significantly improves the appearance of the coating. In this case, the introduction of brightening additives practically does not affect the current efficiency of the alloy. It was revealed that coatings with a Zn-Ni alloy with an optimal nickel content (10-15%) are formed in the range of current densities from 0.2 to 4 A / dm<sup>2</sup> at an operating temperature of 20-25 ° C.*

**Keywords:** electrodeposition, zinc-nickel alloy, Zn-Ni, alkaline electrolyte, corrosion protection, electroplating, surface treatment.

Электроосаждение цинковых сплавов находит широкое применение в качестве эффективной замены цинковым и кадмиевым покрытиям при защите стали от коррозии. Среди цинковых сплавов сплав Zn-Ni, содержащий 10-15% Ni, показал высокие показатели коррозионной стойкости и механических свойств. Электроосаждение сплава Zn-Ni относится к типу аномального соосаждения, как было предложено Бреннером [1], то есть предпочтительнее осаждается менее благородный металл (цинк), чем более благородный (никель). В последние годы бинарные покрытия сплавом Zn-Ni приобрели большее значение благодаря своей высокой коррозионной стойкости в водном растворе хлорида натрия и улучшенным механическим характеристикам, по сравнению с чистым цинковым покрытием [2-4]. Было проведено множество исследований для понимания

характеристик процесса осаждения сплава Zn – Ni. Обнаружено, что характеристики нанесенного покрытия зависят от плотности тока, pH, состава электролита, добавок, температуры и т. д. Осаждение цинк-никелевого сплава из электролита, содержащего более одной органической добавки, привело к получению сплава с низким содержанием никеля. Азотсодержащие органические соединения, особенно амины, используются в гальванических ваннах для осаждения сплава Zn-Ni. Использование добавок в электролите очень важно из-за их влияния на рост и структуру получаемых покрытий. Обычно добавки вводят в раствор в очень низких концентрациях; их присутствие в ванне способствует образованию гладких и блестящих покрытий [5-7]. Адсорбированные на поверхности катода молекулы блескообразующей добавки могут влиять на энергию

активации [8] и скорость переноса заряда в электрохимической реакции, а также могут влиять на механизм электрокристаллизации. Кроме того, адсорбированные добавки блокируют часть поверхности электрода, тем самым уменьшая количество активных центров для образования зародышей и вызывая снижение скорости нуклеации [9, 10]. В настоящей работе было проведено исследование влияния введения блескообразующих добавок в электролит для электроосаждения сплава Zn-Ni с акцентом на морфологию поверхности, состав сплава и коррозионные свойства получаемого покрытия.

Был исследован щелочной электролит для электроосаждения сплава цинк-никель на основе аминоксодержащего лиганда (ЛАО-1) и блескообразующих добавок (ЦНК-01; ЦНК-11; ЦНК-12) следующего состава моль/л:  $Zn^{2+}$  (в виде ZnO) 0,07-0,14; NaOH 1,25-2,81;  $Ni^{2+}$  (в виде  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0,03-0,06; ЛАО-1 0,1-0,15, ЦНК-01 7-15 мл/л, ЦНК-11 15-20 мл/л, ЦНК-12 0,5-1 мл/л.

Исследовано влияние введения блескообразующих добавок ЦНК-01; ЦНК-11; ЦНК-12 в электролит на содержание никеля в покрытии. Установлено, что с ростом плотности тока в электролите с введенными блескообразующими добавками в диапазоне плотностей тока от 0,2 до 1  $A/dm^2$  происходит незначительное снижение содержания никеля в покрытии, при этом, с дальнейшим повышением плотности тока содержание никеля в покрытии увеличивается, что, вероятно, связано с образованием новой фазы обогащенной никелем (рис.1). Введение блескообразующих добавок практически не влияет на состав сплава, однако значительно улучшает внешний вид покрытия. Выявлено, что покрытия сплавом Zn-Ni с оптимальным содержанием никеля (10-15 %) формируются в диапазоне плотностей тока от 0,2 до 4  $A/dm^2$  при рабочей температуре 20-25 °С.

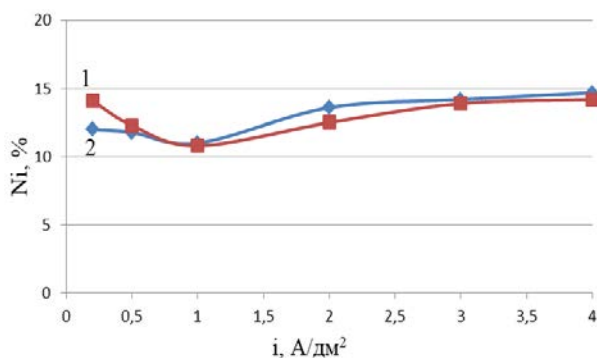


Рис. 1 Зависимость содержания никеля в покрытии, полученном из электролита с блескообразующими добавками (1) и без блескообразующих добавок (2) от катодной плотности тока

На рис.2 показана исследованная с помощью медного кулонометра зависимость катодного выхода по току сплава от катодной плотности тока.

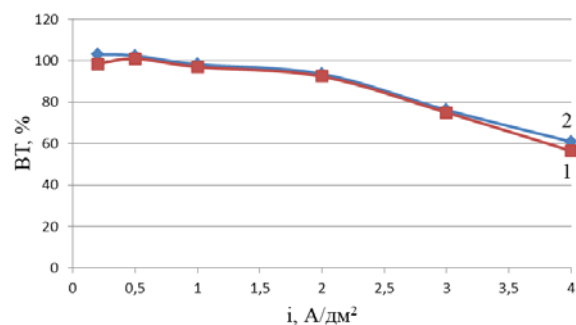


Рис. 2 Зависимость катодного выхода по току сплава, осажденного из электролита с введенными блескообразующими добавками (1) и электролита без добавок (2) от катодной плотности тока

Рисунок 2 подтверждает литературные данные, в которых сказано, что для щелочных электролитов, как правило, с увеличением плотности тока выход по току снижается. При этом введение блескообразующих добавок практически не влияет на выход по току сплава.

### Список литературы

1. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice // Academic press New York and London. 1963. Vols. 1 and 2. 719 p.
2. K.O. Nayana, T.V. Venkatesha, Effect of ethyl vanillin on Zn-Ni alloy electrodeposition and its properties // Bull Mater Sci. 2014. Vol. 37. P. 1137–1146.
3. H. Faid, L. Mentar, M.R. Khelladiet al. Deposition potential effect on surface properties of Zn-Ni coatings // Surf Eng. 2017. Vol. 33. P. 529–535.
4. Z. Feng, L. Ren, J. Zhang et al. Influence of additives on microstructure, mechanical and tribological properties of nanocrystalline Zn-Ni coatings in a novel alkaline bath // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 42029–42040.
5. H.B. Muralidhara, Y. Arthoba Naik, H.P.Sachin, G. Achary, T.V. Venkatesha, A study on brightening and corrosive resistance property of electrodeposited zinc in non-cyanide alkaline bath // Indian Journal of Chemical Technology. 2008. Vol. 15. №. 3. P. 259–265.
6. Y. Arthoba Naik, T.V. Venkatesha, A new condensation product for zinc plating from non-cyanide alkaline bath // Bull Mater Sci. 2005. Vol. 28. P.495–501.
7. H.B. Muralidhara, Y. Arthoba Naik, Electrochemical deposition of nanocrystalline zinc on steel substrate from acid zincate bath // Surface and Coatings Technology. 2008. Vol. 202. №. 14. P. 3403–3412.
8. J.J. Kelly, A.C. West, Copper deposition in the presence of polyethylene glycol I. Quartz crystal microbalance study // Journal of the Electrochemical Society. 1998. Vol. 145. №. 10. P. 3472–3476.
9. L. Bonou, M. Eyraud, R. Denoyel, Y. Massiani, Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements // Electrochimica Acta. 2002. Vol. 47. №. 26. P. 4139–4148.
10. T.P. Moffat, D. Wheeler, D. Josell, Electrodeposition of copper in the SPS-PEG-Cl additive system: I. kinetic measurements: Influence of SPS // Journal of The Electrochemical Society. 2004. Vol. 151. №. 4. P. 262–271.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXIV**

**№ 12 (235)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9