

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

16(5)

2021

www.finechem-mirea.ru





ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine
Chemical
Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов
и биологически активных соединений
- | Синтез и переработка полимеров и композитов
на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы
в химической технологии

Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
Том 16, № 5, 2021

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
Vol. 16, No. 5, 2021

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5>
www.finechem-mirea.ru

**Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
2021, том 16, № 5**

Научно-технический рецензируемый журнал «Тонкие химические технологии» освещает современные достижения фундаментальных и прикладных исследований в области тонких химических технологий, включая теоретические основы химической технологии, химию и технологию лекарственных препаратов и биологически активных соединений, органических веществ и неорганических материалов, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

Учредитель и издатель

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»
119454, РФ, Москва, пр-кт Вернадского, д. 78.

Периодичность: один раз в два месяца.

Журнал основан в 2006 году. До 2015 года издавался под названием «Вестник МИТХТ» (ISSN 1819-1487).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ.

Индексируется:

SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts,
РИНЦ (Science Index), RSCI,
Ulrich's International Periodicals Directory

Главный редактор:

Фролкова Алла Константиновна – д.т.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 35617659200, ResearcherID G-7001-2018, <http://orcid.org/0000-0002-9763-4717>,

frolkova_a@mirea.ru

Заместитель главного редактора:

Фомичёв Валерий Вячеславович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>,

fomichev@mirea.ru

Выпускающий редактор:

Дураков Сергей Алексеевич – к.х.н., доцент, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация, durakov@mirea.ru

Редакция:

Зав. редакцией к.т.н. Г.Д. Середина
Научные редакторы д.х.н., проф. Т.М. Бушлаева
д.х.н., проф. А.А. Ищенко
д.т.н., проф. В.Ф. Корнюшко
д.т.н., проф. А.В. Марков
д.х.н., проф. Ю.П. Мирошников
д.х.н., проф. В.А. Тверской

Компьютерная верстка Л.Г. Семерня
119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119.
Тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)
E-mail: seredina@mirea.ru

Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г. выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России»: **36924**

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
2021, vol. 16, no. 5**

The peer-reviewed scientific and technical journal Fine Chemical Technologies highlights the modern achievements of fundamental and applied research in the field of fine chemical technologies, including theoretical bases of chemical technology, chemistry and technology of medicinal compounds and biologically active substances, organic substances and inorganic materials, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

Founder and Publisher

Federal State Budget
Educational Institution of Higher Education
“MIREA – Russian Technological University”

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Publication frequency: bimonthly.

The journal was founded in 2006. The name was Vestnik MITHT until 2015 (ISSN 1819-1487).

The journal is included into the List of peer-reviewed science press of the State Commission for Academic Degrees and Titles of the Russian Federation.

The journal is indexed:

SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI,
Ulrich's International Periodicals Directory

Editor-in-Chief:

Alla K. Frolkova – Dr. Sci. (Eng.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 35617659200, ResearcherID G-7001-2018, <http://orcid.org/0000-0002-9763-4717>,

frolkova_a@mirea.ru

Deputy Editor-in-Chief:

Valery V. Fomichev – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>,

fomichev@mirea.ru

Executive Editor:

Sergey A. Durakov – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation, durakov@mirea.ru

Editorial staff:

Managing Editor Cand. Sci. (Eng.) Galina D. Seredina
Science editors Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Anatolii A. Ischenko
Dr. Sci. (Eng.), Prof. Valery F. Kornushko
Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Yuri P. Miroshnikov
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Vladimir A. Tverskoy

Desktop publishing Larisa G. Semernya
86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russian Federation.
Phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)
E-mail: seredina@mirea.ru

Registration Certificate ПИ № ФС 77-74580, issued on December 14, 2018 by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media of Russia

The subscription index of *Pressa Rossii*: **36924**

Редакционная коллегия

Верёвкин Сергей Петрович – д.т.н., профессор
Университета г. Росток, Росток, Германия.
Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>,
Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Жижин Константин Юрьевич – член-корр.
Российской академии наук (РАН), д.х.н., профессор,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013,
<http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>,
kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Иванов Игорь Владимирович – д.х.н., профессор,
МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016,
<http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>,
ivanov_i@mirea.ru.

Кардона Карлос Ариэль – PhD, профессор
Национального университета Колумбии, Манисалес, Колумбия.
Scopus Author ID 7004278560,
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,
ccardonaal@unal.edu.co.

Койфман Оскар Иосифович – член-корр. РАН,
д.х.н., профессор, президент Ивановского государственного
химико-технологического университета, Иваново,
Российская Федерация.
Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016,
<http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>,
president@isuct.ru.

Крутько Эльвира Тихоновна – д.т.н., профессор
Белорусского государственного технологического университета,
Минск, Беларусь.
Scopus Author ID 6602297257,
ela_krutko@mail.ru.

Мирошников Анатолий Иванович – академик РАН,
д.х.н., профессор, Институт биоорганической химии
им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН,
член Президиума РАН, председатель Президиума
Пушкинского научного центра РАН, Москва,
Российская Федерация.
Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017,
aiv@ibch.ru.

Музафаров Азиз Мансурович – академик РАН,
д.х.н., профессор, Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,
Российская Федерация.
Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>,
aziz@ineos.ac.ru.

Editorial Board

Sergey P. Verevkin – Dr. Sci. (Eng.), Professor,
University of Rostock, Rostock, Germany.
Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>,
Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Konstantin Yu. Zhizhin – Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Chem.),
Professor, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic
Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013,
<http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>,
kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Igor V. Ivanov – Dr. Sci. (Chem.), Professor,
MIREA – Russian Technological University, Moscow,
Russian Federation.
Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016,
<http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>,
ivanov_i@mirea.ru.

Carlos A. Cardona – PhD (Eng.), Professor,
National University of Columbia, Manizales, Colombia.
Scopus Author ID 7004278560,
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,
ccardonaal@unal.edu.co.

Oskar I. Koifman – Corresponding Member of the RAS,
Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Ivanovo State
University of Chemistry and Technology, Ivanovo,
Russian Federation.
Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016,
<http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>,
president@isuct.ru.

Elvira T. Krut'ko – Dr. Sci. (Eng.), Professor,
Belarusian State Technological University,
Minsk, Belarus.
Scopus Author ID 6602297257,
ela_krutko@mail.ru.

Anatolii I. Miroshnikov – Academician at the RAS,
Dr. Sci. (Chem.), Professor, M.M. Shemyakin and Yu.A.
Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the RAS,
Member of the Presidium of the RAS, Chairman of the Presidium
of the RAS Pushchino Research Center, Moscow,
Russian Federation.
Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017,
aiv@ibch.ru.

Aziz M. Muzafarov – Academician at the RAS,
Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute
of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow,
Russian Federation.
Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>,
aziz@ineos.ac.ru.

Новаков Иван Александрович – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Озерин Александр Никифорович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Пакканен Тапани – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия.
Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Помбейро Армандо – академик Академии наук Лиссабона, PhD, профессор, президент Центра структурной химии Высшего технического института университета Лиссабона, Португалия.
Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Пышный Дмитрий Владимирович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Сигов Александр Сергеевич – академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Тойкка Александр Матвеевич – д.х.н., профессор, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация.
Scopus Author ID 6603464176, Researcher ID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Трохимчук Анджей – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша.
Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Тсivadze Аслан Юсупович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

Ivan A. Novakov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Volgograd State Technical University, Volgograd, Russian Federation.
Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Alexander N. Ozerin – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Tapani A. Pakkanen – PhD, Professor, Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland.
Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Armando J.L. Pombeiro – Academician at the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, President of the Center for Structural Chemistry of the Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal.
Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Dmitrii V. Pyshnyi – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation.
Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Alexander S. Sigov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, President of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Alexander M. Toikka – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation.
Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Andrzej W. Trochimczuk – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland.
Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Aslan Yu. Tsivadze – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

**Теоретические основы
химической технологии**

*Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И., Рыжова А.А.,
Чернаков П.С.*

Алгоритм и программный комплекс оптимального
технологического проектирования простых
ректификационных колонн 379

**Theoretical Bases of Chemical
Technology**

*Ziyatdinov N.N., Emelyanov I.I., Ryzhova A.A.,
Chernakov P.S.*

Algorithm and software for the optimal
technological design of a system of simple
distillation columns

**Химия и технология
органических соединений**

Терентьева В.Б., Пешнев Б.В., Николаев А.И.

Гидродинамическая активация тяжелых
нефтяных остатков 390

**Chemistry and Technology
of Organic Substances**

Terenteva V.B., Peshnev B.V., Nikolaev A.I.

Hydrodynamic activation of heavy
oil residues

**Химия и технология лекарственных
препаратов и биологически
активных соединений**

*Гусаров М.В., Крылов А.В., Дешевая Е.А.,
Тверской В.А.*

Синтез и свойства сополимеров
винилбензилового спирта со стиролом 399

**Chemistry and Technology
of Medicinal Compounds
and Biologically Active Substances**

*Gusarov M.V., Krylov A.V., Deshevaya E.A.,
Tverskoy V.A.*

Synthesis and properties of vinyl benzyl alcohol
copolymers with styrene

Рожков К.И., Ягудаева Е.Ю., Сизова С.В., Лазов М.А., Смирнова Е.В., Зубов В.П., Ищенко А.А.

Характеризация наночастиц кристаллического кремния, легированного железом, и их модификация цитрат-анионами для использования *in vivo* 414

Химия и технология неорганических материалов

Закалюкин Р.М., Левкевич Е.А., Николаева А.В.

Синтез и рентгенографические характеристики фтор-ионных проводников MeSn_2F_5 (Me = Na, K, Rb, Cs) 426

Чернышова О.В., Елемесов Т.Б., Дробот Д.В.

Применение импульсного тока для растворения жаропрочного сплава ЖС32-ВИ 438

Исправления

Исправление к статье:

Кабо Г.Я., Кабо Л.А., Карпушенкова Л.С., Блохин А.В.

Энергоемкость углеводородов в жидком и твердом состояниях 448

Rozhkov K.I., Yagudaeva E.Y., Sizova S.V., Lazov M.A., Smirnova E.V., Zubov V.P., Ischenko A.A.

Characterization of iron-doped crystalline silicon nanoparticles and their modification with citrate anions for *in vivo* applications

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Zakalyukin R.M., Levkevich E.A., Nikolaeva A.V.

Synthesis and X-ray-graphical characteristics of the MeSn_2F_5 (Me = Na, K, Rb, Cs) fluoride-ion conductors

Chernyshova O.V., Yelemessov T.B., Drobot D.V.

Application of pulse current for dissolution of heat-resistant GS32-VI alloy

Erratum

Erratum to the article:

Kabo G.J., Kabo L.A., Karpushenkava L.S., Blokhin A.V.

Energy intensity of hydrocarbons in liquid and solid states

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-379-389>



УДК 66.011

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Алгоритм и программный комплекс оптимального технологического проектирования простых ректификационных колонн

Н.Н. Зиятдинов[@], И.И. Емельянов, А.А. Рыжова, П.С. Чернаков

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420111 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: nnziat@yandex.ru

Аннотация

Цели. Формализованная задача оптимального проектирования систем ректификационных колонн относится к классу задач дискретно-непрерывного нелинейного программирования. Дискретными поисковыми переменными являются число тарелок в укрепляющей и исчерпывающей частях колонн, а непрерывными – режимы работы колонн. Цель работы – разработать алгоритм и программный комплекс оптимального технологического проектирования системы простых тарельчатых ректификационных колонн по критерию суммарных приведенных капитальных и энергетических затрат на основе строгих математических моделей ректификации.

Методы. Решение поставленной задачи базируется на методе ветвей и границ. Компьютерная модель системы ректификационных колонн построена в среде программного комплекса Aspen Hysys. В качестве модели ректификации использован модуль Inside-Out. Разработанный алгоритм реализован в программной среде математического пакета Matlab. Для решения задачи условной оптимизации использован модуль, основанный на методе последовательного квадратичного программирования. Взаимодействие программной надстройки, построенной в Matlab, с Aspen Hysys реализовано с помощью СОМ-интерфейса.

Результаты. Разработаны подходы к получению нижних и верхних границ критерия оптимальности и способ ветвления при реализации метода ветвей и границ. Разработан алгоритм оптимального проектирования ректификационной колонны заданной топологии на основе метода ветвей и границ. В математическом пакете Matlab создан программный комплекс, реализующий предложенный алгоритм и интегрированный с универсальной моделирующей программой AspenHysys.

Выводы. Разработан алгоритм и реализован программный комплекс, позволяющий автоматизировать процесс проектирования систем ректификационных колонн и интеграцию с передовыми пакетами математического программирования. Работоспособность алгоритма и программного комплекса апробирована на примере оптимального проектирования колонны дебутанизации.

Ключевые слова: ректификация, метод ветвей и границ, оптимизация, проектирование, Matlab, AspenHysys

Для цитирования: Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И., Рыжова А.А., Чернаков П.С. Алгоритм и программный комплекс оптимального технологического проектирования простых ректификационных колонн. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(5):379–389. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-379-389>

RESEARCH ARTICLE

Algorithm and software for the optimal technological design of a system of simple distillation columns

Nadir N. Ziyatdinov[@], Ilia I. Emelyanov, Alina A. Ryzhova, Petr S. Chernakov

Kazan National Research Technological University, Kazan, 420111 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: nnziat@yandex.ru

Abstract

Objectives. The formalized problem of the optimal design of distillation column systems belongs to the class of mixed integer nonlinear program problems. Discrete search variables are the number of trays in the rectifying and stripping sections of columns, whereas the continuous ones are the operating modes of columns. This study aimed to develop an algorithm and a software package for the optimal technological design of a system of simple distillation columns based on the criterion of total reduced capital and energy costs using rigorous mathematical distillation models.

Methods. The solution to this problem is based on the branch and bound method. A computer model of the distillation column system was developed in the environment of the Aspen Hysys software package. The Inside–Out module was used as the distillation model. The developed algorithm is implemented in the software environment of the Matlab mathematical package. To solve the conditional optimization problem, a sequential quadratic programming method-based model was used. The interaction between software add-ins in Matlab and Aspen Hysys is implemented using a Component Object Model interface.

Results. Approaches to obtain the lower and upper bounds of the optimality criterion and the branching method for the implementation of the branch and bound method have been developed. In addition, an algorithm for the optimal design of a distillation column of a given topology based on the branch and bound method has been developed. Furthermore, using Matlab, a software package that implements the developed algorithm and is integrated with the universal modeling software AspenHysys has been created.

Conclusions. An algorithm and a software package have been developed and implemented that allows automating the design process of distillation column systems and integration with advanced mathematical programming packages, respectively. The performance of the algorithm and software package has been evaluated using the optimal design of the debutanization column as an example.

Keywords: distillation, branch and bound method, optimization, design, Matlab, AspenHysys

For citation: Ziyatdinov N.N., Emelyanov I.I., Ryzhova A.A., Chernakov P.S. Algorithm and software for optimal technological design of a system of simple distillation columns. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(5):379–389 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-379-389>

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных процессов химической, нефтехимической и нефтегазоперерабатывающей промышленности является ректификация. Данный процесс характеризуется высокими энергопотреблением и металлоемкостью [1–5]. Поэтому на стадии проектирования ректификационных колонн и систем необходимо принимать решения, направленные на минимизацию этих затрат при выполнении проектных требований [6–12]. В настоящее время для решения задач проектирования применяются упрощенные методы [1, 5], термодинамические методы [4, 13], методы, основанные на строгих математических моделях [9, 10, 14–16]. Суть упрощенного подхода, реализуемого, в частности, в методах Джиллиленда и Фенске–Андервуда, Львова, заключается в определении минимального флегмового числа, по которому рассчитываются оптимальное число тарелок колонны и номер тарелки питания, при которых обеспечивается заданное качество выходного продукта. Точность упрощенных методов невелика. Термодинамические методы направлены на минимизацию энергетических затрат и не в полной мере учитывают капитальные затраты. Вследствие этого, важной является задача разработки эффективных методов проектирования систем ректификационных колонн (СРК), оптимальных по технико-экономическому критерию. Последнее, в свою очередь, требует использования строгих математических моделей и методов оптимизации. В этом при заданном качестве получаемых продуктов случае задача оптимального проектирования заключается в поиске компромисса между капитальными и эксплуатационными затратами, сумма которых определяет критерий оптимальности [16]. Эффективным инструментом для компьютерного моделирования и оптимизации в химической технологии являются универсальные моделирующие программы (УМП), построенные на строгих математических моделях процессов ректификации, в основе которых заложены законы сохранения энергии, массы и импульса, так называемые MESH-модели (Mass, Equilibrium, Summation, Heat). Эти модели содержатся в библиотеках всех ведущих УМП, таких как Aspen Plus [17], AspenHysys [18], Unisim [19], ChemCad [20, 22], позволяющих исследовать, проектировать и управлять технологическими процессами на всех стадиях их жизненного цикла [21]. Также УМП содержат эффективные методы нелинейного программирования, к которым относятся методы последовательного квадратичного программирования (SQP) и модифицированной функции Лагранжа. Но, к сожалению, данные

методы оптимизации позволяют решать задачи только непрерывного нелинейного программирования, при заданных значениях конструктивных и режимных технологических параметров имеющих дискретную природу. Задача оптимального проектирования СРК решается в пространстве как непрерывных, так и дискретных поисковых переменных, и поэтому разработка методов проектирования СРК остается актуальной.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЗАДАЧИ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ СРК

Сформулированная выше задача оптимального проектирования принадлежит к классу задач дискретно-непрерывного нелинейного программирования (ДННП) [6, 16], где в качестве дискретных поисковых переменных выступают числа тарелок в укрепляющих и исчерпывающих частях проектируемых колонн, а непрерывных – параметры, определяющие режимы работы колонн. Представим эту задачу в формализованном виде:

$$f = \min_{x^j, u^j, m_s^j} \sum_{j=1}^N f^j(x^j, u^j, m_s^j), \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Phi_k^j(x^j, u^j, m_s^j) = 0, s = 1, 2, j = 1, \dots, N, 1 \leq m_s^j \leq m_s^{j, \max}, \\ k = 1, \dots, m_s^{j, \max}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\Psi^j(x^j, u^j) \leq 0, j = 1, \dots, N, \quad (3)$$

$$F^{jg} - D^g = 0, F^{rg} - W^g = 0, j, g, r_g = 1, \dots, N, \quad (4)$$

$$\Phi_k^j(x^j, u^j, m_s^j) = \begin{cases} \Phi_{s_0}^j(x^j, u_0^j), s = 1 \\ \Phi_{s_1}^j(x^j, F^j), s = 2 \\ \Phi_{s_k}^j(x^j), 1 \leq k \leq m_s^j \\ \Phi_{m_s^j+1}^j(x^j, u_{m_s^j+1}^j), s = 2 \end{cases}, \quad (5)$$

где $f^j(x^j, u^j, m_s^j)$ в уравнении (1) – целевая функция, включающая суммарные приведенные капитальные и эксплуатационные затраты j -ой колонны; уравнение (2) – математическая модель j -ой колонны; x^j, u^j – переменные состояния и управляющие переменные j -ой ректификационной колонны; N – число колонн

в системе; j – порядковый номер ректификационной колонны; s – индекс секции колонны ($s = 1$ – укрепляющая секция, $s = 2$ – исчерпывающая секция); m_s^j – число тарелок в каждой секции j -ой ректификационной колонны, принимающее значения от 1 до $m_s^{j,\max}$; $m_s^{j,\max}$ – максимальное число тарелок; $\varphi_0^j(x^j, u_0^j)$, $\varphi_{s_k}^j(x^j)$, $\varphi_{2_1}^j(x^j, F^j)$, $\varphi_{m_{2_1}^j+1}^j(x^j, u_{m_{2_1}^j+1}^j)$ в уравнениях (5) – математическая модель дефлегматора, k -ой тарелки, тарелки питания, кипятильника j -ой колонны, соответственно; неравенства (3) – проектные ограничения; уравнения (4) – соотношения, характеризующие структуру СРК, которые означают, что при $F^{jg} - D^g = 0$ потоком питания j_g -ой колонны является дистиллят g -ой колонны; при $F^{rg} - W^g = 0$ потоком питания r_g -ой колонны является кубовый продукт g -ой колонны; $j_g, r_g = 1, \dots, N$, $j, g = 1, \dots, N$ – номера колонн. Далее, для простоты изложения рассматриваемого алгоритма, уравнения (4) и (5) будут опущены.

Существуют различные методы решения задач ДННП, среди которых одним из наиболее эффективных является метод ветвей и границ [16]. Однако данный метод не является полностью формализованным, поскольку для его использования при решении конкретной задачи требуется разработка процедуры ветвления на дереве-графе, формализации задач нахождения верхней и нижней оценок критерия оптимальности. В полной мере это относится и к рассматриваемой задаче проектирования, в которой основная трудность заключается в разработке подхода к расчету нижней оценки критерия оптимальности. Для этого необходимо, чтобы все поисковые переменные, включая число тарелок, могли принимать непрерывные значения. Тогда задача поиска нижней оценки критерия будет сведена к задаче нелинейного программирования. Ясно, что решение задачи минимизации с непрерывными поисковыми переменными даст лучшее решение, чем с дискретными переменными, то есть нижнюю оценку. Последнее неосуществимо, поскольку дискретная поисковая переменная – число тарелок в колоннах, не может быть дробной. Нами в работе [16] предложен прием, позволяющий перейти в рассматриваемой задаче от дискретных к непрерывным переменным.

Для получения нижней оценки для каждой тарелки колонны в уравнение связи равновесной и рабочей концентраций i -го компонента k -ой тарелки предложено вводить дополнительный фиктивный структурный параметр α_{sk}^j :

$$y_{is}^{jk} = y_{is}^{j,k+1} + \alpha_{sk}^j E_{is}^j (y_{is}^{*jk} - y_{is}^{j,k+1}). \quad (6)$$

Данный параметр принимает значения 0 или 1. Если $\alpha_{sk}^j = 0$, то тарелка отсутствует, если $\alpha_{sk}^j = 1$ – тарелка присутствует.

С учетом введенной модификации, уравнения (1)–(3) примут вид (7)–(9):

$$f = \min_{x^j, u^j, \alpha_s^j} \sum_{j=1}^N f^j(x^j, u^j, \alpha_s^j), \quad (7)$$

$$\varphi^j(x^j, u^j, \alpha_s^j) = 0, \quad (8)$$

$$\psi^j(x^j, u^j) \leq 0, j = 1, \dots, N, \quad (9)$$

$$\alpha_s^j = [0, 1],$$

где α_s^j – вектор, компонентами которого являются $\alpha_{sk}^j, k = 1, \dots, m_s^{j,\max}$.

Таким образом, задача оптимального проектирования СРК сводится к определению оптимальных значений структурных параметров и управляющих переменных. Непрерывность значений структурных параметров α_{sk}^j позволяет рассчитывать нижние оценки критерия оптимальности.

Для решения задачи (7) методом ветвей и границ вводятся множества M_s^{jl} номеров тарелок в исчерпывающей и укрепляющей частях j -ой колонны ($s = 1, 2$), при которых структурный параметр α_{sk}^j принимает значения 0 либо 1. Номера тарелок определяются на предыдущих шагах метода ветвей и границ. Рассмотрим постановку задачи на l -ом шаге:

$$f^l = \min_{x^j, u^j, \alpha_s^j} \sum_{j=1}^N f^j(x^j, u^j, \alpha_s^j), k \notin M_s^{jl}, \quad (10)$$

$$\varphi^j(x^j, u^j, \alpha_s^j) = 0,$$

$$\psi^j(x^j, u^j) \leq 0, j = 1, \dots, N, s = 1, 2,$$

где набор $\alpha_{sk}^j = [0, 1]$ при $k \in M_s^{jl}$, найденный на предыдущих итерациях, является постоянным, в то же время α_{sk}^j при $k \notin M_s^{jl}$ являются двоичными поисковыми переменными.

Для получения нижней оценки (10) решим задачу:

$$\mu^l = \min_{x^j, u^j, \alpha_s^j} \sum_{j=1}^N f^j(x^j, u^j, \alpha_s^j), k \notin M_s^{jl}, \quad (11)$$

$$\varphi^j(x^j, u^j, \alpha_{sk}^j) = 0, \quad j = 1, \dots, N,$$

$$\psi^j(x^j, u^j) \leq 0, \quad j = 1, \dots, N,$$

$$0 \leq \alpha_{sk}^j \leq 1, \quad \text{для всех } k \notin M_s^{jl}.$$

Значение верхней оценки критерия оптимальности определяется по значениям параметров α_{sk}^{*j} , которые находятся из решения задачи (11) при значении $\bar{\alpha}_{sk}^j$, полученном на предыдущих итерациях. Для этого, при условии, что для $k = 1, \dots, p_s^j$ $\bar{\alpha}_{sk}^j = 1$, где $p_s^j = \left[\sum_{k \notin M_s^{jl}} \alpha_{sk}^{*j} \right] + \sum_{k \in M_s^{jl}} \bar{\alpha}_{sk}^j$ – это совокупность ближайшего целого суммы структурных параметров, а для оставшихся k $\bar{\alpha}_{sk}^j = 0$ решается задача:

$$\eta^l = \min_{x^j, u^j} \sum_{j=1}^N f^j(x^j, u^j, \bar{\alpha}_{sk}^j), \quad (12)$$

$$\varphi^j(x^j, u^j, \bar{\alpha}_{sk}^j) = 0, \quad j = 1, \dots, N, \quad k = 1, \dots, m_s^{j, \max},$$

$$\psi^j(x^j, u^j) \leq 0, \quad j = 1, \dots, N.$$

Правило ветвления заключается в следующем. Число тарелок каждой секции ($s = 1, 2$) каждой колонны ($j = 1, \dots, N$) разбивается на два подмножества. В первом подмножестве параметры α_{sk}^j , у которых k лежит в интервале $\left(\left[\frac{m_s^{jl}}{2} \right] + 1, m_s^{jl} \right)$, варьируются, а параметры α_{sk}^j , у которых k принадлежит интервалу $\left(1, \left[\frac{m_s^{jl}}{2} \right] \right)$, равны 1, где m_s^{jl} – число тарелок, для которых $k \notin M_s^{jl}$. Во втором подмножестве значения параметров α_{sk}^j , у которых k лежит в интервале $\left(1, \left[\frac{m_s^{jl}}{2} \right] \right)$, варьируются, а для k , изменяющихся в интервале $\left(\left[\frac{m_s^{jl}}{2} \right] + 1, m_s^{jl} \right)$, α_{sk}^j равны 0.

На каждой итерации с целью определения нижней и верхней оценок критерия оптимальности решаются задачи (11) и (12). Найденные значения целевой функции сравниваются. Если на l -ом шаге разность верхней и нижней оценок меньше заданной точности ϵ , найденное решение принимается оптимальным. Иначе, для дальнейшего ветвления, из всех вершин выбирается вершина с наименьшей нижней оценкой.

Для решения задачи оптимального проектирования СРК с заданной топологией была выбрана УМП Aspen Hysys, так как она обладает возможностями интеграции с передовыми пакетами математического программирования и моделирования сложных нефтехимических процессов, включая системы ректификационных колонн; содержит в библиотеке множество строгих моделей технологического оборудования с расширенными алгоритмами расчета и встроенным модулем оптимизации; имеет дружественный интерфейс, обеспечивает простое и лаконичное представление технологической схемы. Однако программная закрытость модуля оптимизации и ограниченный набор настроечных параметров методов оптимизации в УМП Aspen Hysys не позволяют создать программу предлагаемого алгоритма в самой УМП.

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС И АЛГОРИТМ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ СРК

С целью автоматизации процесса проектирования оптимальной системы ректификационных колонн программная реализация алгоритма осуществлена в математическом пакете Matlab. Он характеризуется встроенным языком программирования, наличием передовых методов оптимизации, является удобным и относительно простым пакетом для управления процессом расчета в УМП Aspen Hysys, а также позволяет разработать интерфейс, связывающий эти программные средства с помощью технологии COM/ActiveX. В среде Aspen Hysys осуществляется предварительная сборка проектируемой СРК и ее расчет по значениям поисковых переменных, генерируемых в алгоритме, реализованном в Matlab.

На рис. 1 представлена структура разработанного программного комплекса проектирования оптимальной системы ректификационных колонн.

Опишем укрупненный алгоритм реализации разработанного программного комплекса.

Шаг 0. Ввод исходных данных: начальное количество тарелок и спецификаций, которые используются в качестве поисковых переменных; границы изменения значений спецификаций и структурных параметров тарелок; начальные приближения значений спецификаций и структурных параметров тарелок; стоимостные коэффициенты; точность расчета математической модели ректификационной колонны и метода оптимизации; температуры хладагента и пара.

Шаг 1. Формирование массива поисковых переменных: нижней и верхней оценки критерия в нулевой вершине, путем решения задач (11), (12).

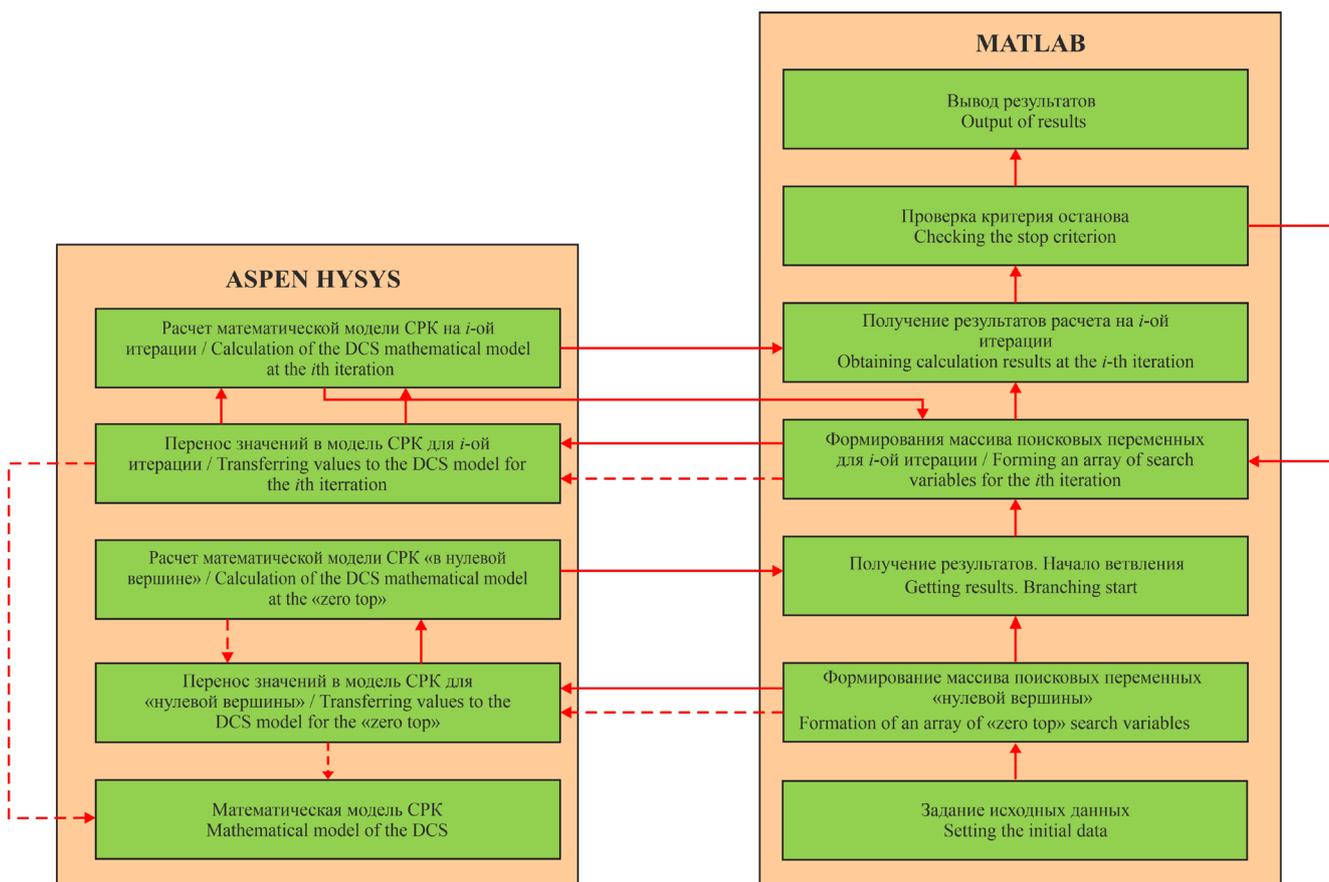


Рис. 1. Структура программного комплекса.
Fig. 1. The structure of the software package.

Шаг 2. Дробление перспективной вершины, путем выбора наименьшей верхней оценки $\bar{\eta} = \min\{\bar{\eta}, \eta_l^d\}$, $l = 1, 2$, где d – индекс итерации; l – индекс потомка вершины дерева ветвлений на итерации d . Решение задач (11), (12).

Шаг 3. Исключение неперспективных вершин $\mu_l^t > \bar{\eta}$, $l = 1, 2, t = 1, d$.

Шаг 4. Поиск перспективной вершины $\{l^*, t^*\}$ среди оставшихся $\mu_{l^*}^{t^*} = \min_{\mu_l^t \in M} \mu_l^t$.

Шаг 5. Проверка окончания решения. В случае выполнения условия окончания:

$$\eta_{l^*}^{t^*} = \bar{\eta} \text{ и } \left| \mu_{l^*}^{t^*} - \eta_{l^*}^{t^*} \right| / \mu_{l^*}^{t^*} \leq \varepsilon,$$

где ε – точность решения, завершение работы алгоритма и вывод результатов. В противном случае, переход к шагу 2.

Эффективность разработанного алгоритма и программного комплекса была апробирована на примере проектирования оптимальной ректификационной колонны дебутанизации (рис. 2). Для решения задачи в среде УМП Aspen Hysys была выбрана MESH-модель ректификационной колонны,

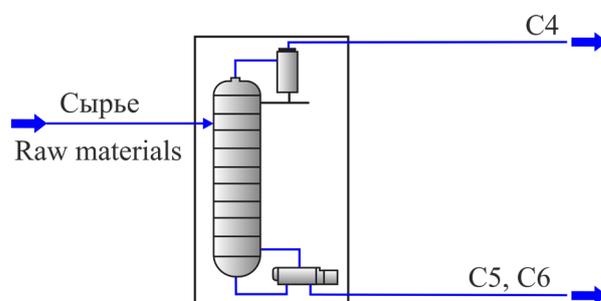


Рис. 2. Схема колонны дебутанизации.
Fig. 2. Diagram of the debutanizing column.

включающая метод Inside-Out, являющийся эффективным методом по времени и точности получаемого решения.

Постановка задачи: при заданных параметрах исходного сырья (табл. 1) требуется найти такие значения поисковых переменных (число тарелок в исчерпывающей и укрепляющей секциях колонны, значение флегмового числа, температуру в кубе колонны), при которых критерий суммарных приведенных капитальных и эксплуатационных затрат принимает минимальное значение, и выполняются ограничения на качество разделяемых

Таблица 1. Параметры потока сырья
Table 1. Raw material flow parameters

Параметр	Значение
Давление, бар / Pressure, bar	5
Температура, °C / Temperature, °C	80
Массовый расход, кг/ч / Mass flow, kg/h	10000
Масс. доля <i>n</i> -бутана / Mass fraction of <i>n</i> -butane	0.35
Масс. доля <i>n</i> -пентана / Mass fraction of <i>n</i> -pentane	0.30
Масс. доля <i>n</i> -гексана / Mass fraction of <i>n</i> -hexane	0.35

продуктов: содержание *n*-бутана в дистилляте более 0.99 мас. доли, а в кубе колонны менее 0.01. Давление верха колонны было принято равным – 4 бар с учетом возможности конденсации верхних продуктов заоложенной водой. Эффективность тарелок для ректификационной колонны была принята равной 1, начальное приближение фиктивного структурного параметра – 0.7, заданная точность решения ϵ равна 0.05, начальное приближение числа тарелок в колонне – 30.

Ход решения задачи приведены в табл. 2 и на рис. 3. Оптимум соответствует вершине 41. В табл. 3 и 4 приведены данные материального баланса и параметры спроектированной колонны, соответственно.

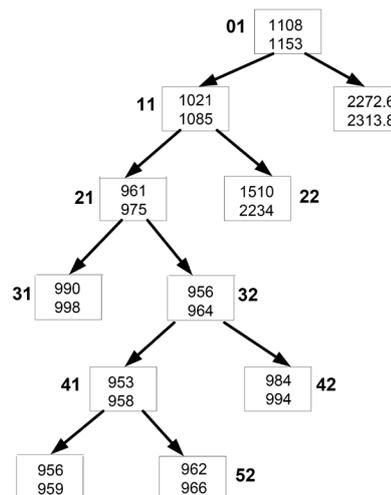


Рис. 3. Дерево-граф решения задачи (в вершинах графа приведены нижняя и верхняя оценки критерия оптимальности).

Fig. 3. Tree graph of the solution of the problem (at the vertices of the graph, the lower and upper estimates of the optimality criterion are given).

Таблица 2. Ход решения задачи
Table 2. Progress in solving the problem

№ вершины Vertex No.	Нижняя оценка, у.е./ч Lower estimate, с.у./h	Верхняя оценка / Upper estimate				Точность Accuracy
		Число тарелок Number of trays		Флегмовое число Reflux ratio	Критерий, у.е./ч Criterion с.у./h	
		Укрепляющая секция Strengthening section	Исчерпывающая секция Comprehensive section			
01	1107.9	8	7	2.31	1153.3	0.039
11	1021.1	11	7	2.12	1085.0	0.054
12	2272.6	4	7	5.02	2313.7	0.017
21	960.9	10	10	1.81	974.7	0.014
22	1509.6	11	4	4.74	2233.8	0.320
31	990.3	12	10	1.82	997.7	0.007
32	956.0	9	11	1.83	963.6	0.0078
41	952.6	9	13	1.81	957.9	0.005
42	983.9	9	9	1.93	993.9	0.010
51	955.8	9	12	1.82	958.9	0.003
52	962.3	8	13	1.86	966.3	0.004

Таблица 3. Параметры питания и получаемых продуктов
Table 3. Parameters of fed and obtained products

Параметры потока Raw materials flow parameters	№ потока / Flow No.		
	Сырье Raw materials	C4	C5, C6
Давление, бар Pressure, bar	5	4	4.5
Температура, °C Temperature, °C	80	42.6	102
Массовый расход, кг/ч Mass flow rate, kg/h	10000	3444	6556
Состав / Composition	Мас. доли / Mass fract.		
Бутан / Butane	0.35	0.99	0.01
Пентан / Pentane	0.30	0.01	0.45
Гексан / Hexane	0.35	0	0.53

Таблица 4. Параметры и технико-экономические показатели колонны
Table 4. Parameters and technical and economic indicators of the column

Показатели Indicators	Укрепляющая секция Strengthening section	Исчерпывающая секция Comprehensive section
Число тарелок Number of trays in section	9	13
Флегмовое число Reflux ratio	1.8	–
Температура куба, °C Cube temperature, °C	42.6	102
Диаметр, м Section diameter, m	1.1	0.9
Высота, м Section height, m	5.4	7.8
Расстояние между тарелками, м Interdisciplinary distance, m	0.6	0.6
Тепловая нагрузка, ккал/час Heat duty, kcal/h	–516280	658352
Капитальные затраты, у.е./ч Capital costs, c.u./h	112.4	
Эксплуатационные затраты, у.е./ч Operating costs, c.u./h	845.6	
Критерий оптимальности, у.е./ч Optimality criterion, c.u./h	958	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен алгоритм оптимального проектирования ректификационной колонны заданной топологии, на основе метода ветвей и границ. Реализован программный комплекс на базе пакета математического программирования Matlab, позволяющий автоматизировать процесс проектирования и интеграцию с УМП Aspen Hysys. Эффективность разработанного

алгоритма и программного комплекса была апробирована на примере ректификационной колонны дебутанизации.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-00315-20-01 «Энергосберегающие процессы разделения жидких смесей для выделения промышленных растворителей».

Acknowledgments

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, grant No. 075-00315-20-01 "Energy-saving processes for the separation of liquid mixtures for the isolation of industrial solvents."

Вклад авторов

Н.Н. Зиятдинов – формулирование целей и задач исследования, разработка метода и алгоритма, общее руководство процессом исследования;

И.И. Емельянов – разработка программного комплекса, проведение экспериментальных исследований, обработка полученных экспериментальных данных;

А.А. Рыжова – обработка полученных экспериментальных данных, подготовка материалов к публикации;

П.С. Чернаков – подготовка материалов к публикации.

Authors' contribution

N.N. Ziyatdinov – formulation of research goals and objectives, development of a method and algorithm, general management of the research process.

I.I. Emelyanov – development of a software package, experimental research, processing of the obtained experimental data.

A.A. Ryzhova – processing of the obtained experimental data, preparation of materials for publication.

P.S. Chernakov – preparation of materials for publication.

Авторы статьи заявляют об отсутствии любых потенциальных или фактических конфликтов интересов.

The authors declare no potential or actual conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комиссаров Ю.А., Дам Куанг Шанг. *Химическая технология: Многокомпонентная ректификация*: учебное пособие для вузов. М.: Юрайт; 2019. 255 с. ISBN 978-5-534-05626-6
2. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Энергосбережение в экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт-изобутилацетат с бутилпропионатом. *Тонкие химические технологии*. 2020,15(4):14–29. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-14-29>
3. Серафимов Л.А., Фролкина А.К., Бушина Д.И. Ректификация азеотропных бинарных смесей с экстрактивным агентом. *Теор. основы хим. технологий*. 2008;42(5):521–530.
4. Цирлин А.М., Балунув А.И., Сукин И.А. Оценки затрат энергии и выбор оптимальной последовательности разделения многокомпонентных смесей. *Теор. основы хим. технологий*. 2016;50(3):258–268. <https://doi.org/10.7868/S0040357116030131>
5. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. *Химическая технология: Научные основы процессов ректификации*: учебное пособие для вузов. В 2 ч. Ч. 2. М.: Юрайт; 2019. 416 с. ISBN 978-5-534-10977-1
6. Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В., Рыжов Д.А. Выбор оптимальных тарелок питания в замкнутой системе ректификационных колонн. *Теор. основы хим. технологий*. 2008;42(4):401–412.
7. Kister H.Z. *Distillation design*. McGraw-Hill Professional; 1992. 710 p.
8. Тимошенко А.В., Моргунов А.В., Анохина Е.А. Синтез схем экстрактивной ректификации азеотропных смесей в комплексах колонн с частично связанными тепловыми потоками. *Теор. основы хим. технологий*. 2007;41(6):649–654.
9. Caballero J.A., Grossman I.E. Design of distillation sequences: from conventional to fully thermally coupled distillation systems. *Comp. Chem. Eng.* 2004,28(11):2307–2329. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2004.04.010>
10. Grossman I.E., Aquirre P.A., Bartfeld M. Alternative representations and formulations for the economic optimization of multicomponent distillation columns. *Comp. Chem. Eng.* 2003;27(3):363–383. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(02\)00213-2](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(02)00213-2)

REFERENCES

1. Komissarov Yu.A., Dam Kuang Shang. *Khimicheskaya tekhnologiya: Mnogokomponentnaya rektifikatsiya (Chemical Technology: Multicomponent Rectification)*. Moscow: Yurait; 2019. 255 p. (in Russ.). ISBN 978-5-534-05626-6
2. Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Energy saving in the extractive distillation of isobutyl alcohol–isobutyl acetate with n-butyl propionate. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(4):14–29 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-14-29>
3. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Bushina D.I. Extractive distillation of binary azeotropic mixtures. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2008;42(5):507–516. <https://doi.org/10.1134/S0040579508050059>
[Original Russian Text: Serafimov L.A., Frolkova A.K., Bushina D.I. Extractive distillation of binary azeotropic mixtures. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*. 2008;42(5):521–530 (in Russ.).]
4. Tsirlin A.M., Sukin I.A., Balunov A.I. Estimates of energy consumption and selection of optimal distillation sequence for multicomponent distillation. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016;50(3):250–259. <https://doi.org/10.1134/S0040579516030131>
[Original Russian Text: Tsirlin A.M., Sukin I.A., Balunov A.I. Estimates of energy consumption and selection of optimal distillation sequence for multicomponent distillation. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*. 2016;50(3):258–267 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0040357116030131>]
5. Komissarov Yu.A., Gordeev L.S., Vent D.P. *Khimicheskaya tekhnologiya: Nauchnye osnovy protsessov rektifikatsii (Chemical technology: Scientific foundations of rectification processes)*. In 2 v. V. 2. Moscow: Yurait; 2019. 416 p. (in Russ.). ISBN 978-5-534-10977-1
6. Ostrovskii G.M., Ziyatdinov N.N., Lapteva T.V., Ryjov D.A. Selection of optimal feed trays in a closed-loop system of distillation columns. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2008;42(4):386–397. <https://doi.org/10.1134/S0040579508040064>
[Original Russian Text: Ostrovskii G.M., Ziyatdinov N.N., Lapteva T.V., Ryjov D.A. Selection of optimal feed trays in a closed-loop system of distillation columns. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*. 2008;42(4):401–412 (in Russ.).]

11. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Оптимальные режимы бокового отбора в системах экстрактивной ректификации с тепловым насосом при разделении смеси аллиловый спирт–аллилацетат с бутилпропионатом. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(3):213–224. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-3-213-224>
12. Лаптев А.Г., Карпеев С.В., Лаптева Е.А. Моделирование и модернизация тарельчатых колонн при проведении реакционно-массообменных процессов. *Теор. основы хим. технологии*. 201;52(1):3–12. <https://doi.org/10.7868/S0040357118010013>
13. Цирлин А.М. Алгоритм выбора последовательности разделения идеальных смесей в многостадийных системах. *Теор. основы хим. технологии*. 2012,46(2):162–168.
14. Lang Y-D, Biegler L.T. Distributed Stream method for Tray Optimization. *AIChE J.* 2002;48(3):582–595. <https://doi.org/10.1002/aic.690480315>
15. Huss R.S., Westerberg A.W. Collocation Methods for Distillation Design. 1. Model Description and Testing. *Ind. Egn. Chem. Res.* 1996;35(5):1603–1610. <https://doi.org/10.1021/ie9503499>
16. Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В., Богугла Н.Ю. Оптимальное проектирование системы ректификационных колонн с заданной топологией. *Теор. основы хим. технологии*. 2011;45(1):88–97.
17. Холоднов В.А., Викторов В.К., Краснобородько Д.А., Хайдаров В.К., Кулишенко Р.Ю., Фонарь В.В. *Моделирование и оптимизация химико-технологических систем с помощью интерактивной информационно-моделирующей программы Aspen Plus*: учебное пособие. СПб.: СПбГТИ (ТУ); 2013. 214 с.
18. Лисицын Н.В., Викторов В.К., Кузичкин Н.В. *Химико-технологические системы: Оптимизация и ресурсосбережение*. СПб.: Менделеев; 2007. 312 с. ISBN 5-94922-024-2
19. Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В., Емельянов И.И., Логинова И.В. *Компьютерное моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и систем с использованием универсальной моделирующей программы Unisim*: учебное пособие. Казань: Изд-во РАР; 2019. 106 с.
20. Гартман Т.Н., Советин Ф.С. Применение пакетов программ ChemCad для моделирования процессов многокомпонентной ректификации в тарельчатых колоннах при получении синтетического жидкого топлива. *Химическая техника*. 2010;(2):36–38.
21. Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В., Рыжов Д.А. *Математическое моделирование химико-технологических систем с использованием программы ChemCad*: учебно-методическое пособие. Казань: Издательство Казан. гос. технол. ун-та; 2008. 160 с. ISBN 978-5-7882-0583-0
22. Кузнецов А.С., Корнюшко В.Ф. Интеллектуальная система управления химико-технологическими процессами структурирования многокомпонентных эластомерных композитов на основе производственной модели. *Тонкие химические технологии*. 2017;12(5):88–96. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-5-88-96>
7. Kister H.Z. *Distillation design*. McGraw-Hill Professional; 1992. 710 p.
8. Timoshenko A.V., Morgunov A.V., Anokhina E.A. Flowsheet synthesis for the extractive distillation of azeotropic mixtures in systems consisting of columns with partially coupled heat and material flows. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2007;41(6):845–850. <https://doi.org/10.1134/S0040579507060097>
[Original Russian Text: Timoshenko A.V., Morgunov A.V., Anokhina E.A. Flowsheet synthesis for the extractive distillation of azeotropic. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*. 2007;41(6):649–655 (in Russ.).]
9. Caballero J.A., Grossman I.E. Design of distillation sequences: from conventional to fully thermally coupled distillation systems. *Comp. Chem. Eng.* 2004,28(11):2307–2329. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2004.04.010>
10. Grossman I.E., Aquirre P.A., Bartfeld M. Alternative representations and formulations for the economic optimization of multicomponent distillation columns. *Comp. Chem. Eng.* 2003;27(3):363–383. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(02\)00213-2](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(02)00213-2)
11. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Optimal modes of side-section flow in heat-pump-assisted extractive distillation systems for separating allyl alcohol–allyl acetate mixtures with butyl propionate. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(3):213–224 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-3-213-224>
12. Laptev A.G., Karpeev S.V., Lapteva E.A. Modeling and Modernization of Tray Towers for Reactive Distillation Processes. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018,52(1):1–10. <https://doi.org/10.1134/S0040579518010098>
[Original Russian Text: Laptev A.G., Karpeev S.V., Lapteva E.A. Modeling and Modernization of Tray Towers for Reactive Distillation Processes. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018;52(1):3–12 (in Russ.).] <https://doi.org/10.1134/S0040579518010098>
13. Tsirlin A.M. Separation of ideal mixtures in multistage systems: An algorithm for selecting a separation sequence. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2012,46(2):128–134. <https://doi.org/10.1134/S0040579512010150>
[Original Russian Text: Tsirlin A.M. Separation of ideal mixtures in multistage systems: An algorithm for selecting a separation sequence. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*. 2012;46(2):162–168 (in Russ.).]
14. Lang Y-D, Biegler L.T. Distributed Stream method for Tray Optimization. *AIChE J.* 2002;48(3):582–595. <https://doi.org/10.1002/aic.690480315>
15. Huss R.S., Westerberg A.W. Collocation Methods for Distillation Design. 1. Model Description and Testing. *Ind. Egn. Chem. Res.* 1996;35(5):1603–1610. <https://doi.org/10.1021/ie9503499>
16. Ostrovskii G.M., Ziyatdinov N.N., Lapteva T.V., Bogula N.K. Optimal design of a distillation column system of a given topology. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011;45(1):89–98. <https://doi.org/10.1134/S004057951006103X>
[Original Russian Text: Ostrovskii G.M., Ziyatdinov N.N., Lapteva T.V., Bogula N.K. Optimal design of a distillation column system of a given topology. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*. 2011;45(1):42–43 (in Russ.).]
17. Kholodnov V.A., Viktorov V.K., Krasnoborod'ko D.A., Khaidarov V.K., Kulishenko R.Yu., Fonar' V.V. *Modelirovanie i optimizatsiya khimiko-tekhnologicheskikh sistem s pomoshch'yu interaktivnoi informatsionno-modeliruyushchei programmy Aspen Plus*: Uchebnoe posobie (Modeling and optimization of chemical engineering systems using the interactive information and modeling program Aspen Plus). St. Petersburg: SPBGTI (TU); 2013. 214 p. (in Russ.).

18. Lisitsyn N.V., Viktorov V.K., Kuzichkin N.V. *Khimiko-tekhnologicheskie sistemy: Optimizatsiya i resursoberezhenie (Chemical-technological systems: Optimization and resource conservation)*. St. Peterburg: Mendeleev; 2007. 312 p. (in Russ.). ISBN 5-94922-024-2

19. Ziyatdinov N.N., Lapteva T.V., Emel'yanov I.I., Loginova I.V. *Komp'yuternoe modelirovanie i optimizatsiya khimiko-tekhnologicheskikh protsessov i sistem s ispol'zovaniem universal'noi modeliruyushchei programmy Unisim: Uchebnoe posobie (Computer modeling and optimization of chemical-technological processes and systems using the universal modeling program Unisim)*. Kazan: RAR Publishing House; 2019. p. 106. (in Russ.).

20. Gartman T.N., Sovetin F.S. Application of ChemCad software packages to simulate multicomponent rectification processes in tray columns for synthetic liquid fuel production. *Khimicheskaya tekhnika*. 2010;(2):36–38 (in Russ.).

21. Ziyatdinov N.N., Lapteva T. V., Ryzhov D. A. *Matematicheskoe modelirovanie khimiko-tekhnologicheskikh sistem s ispol'zovaniem programmy ChemCad: Uchebno-metodicheskoe posobie (Mathematical modeling of chemical technological systems using the ChemCad program)*. Kazan: KGTU; 2008. 160 p. ISBN 978-5-7882-0583-0

22. Kuznetsov A.S., Kornushko V.F. Intelligent control system of chemical-technological processes of structuring of multicomponent elastomer composites based on the production model. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2017;12(5):88–96 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-5-88-96>

Об авторах:

Зиятдинов Надир Низамович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой системотехники, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, д. 68). E-mail: nzizat@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2314-8935>

Емельянов Илья Игоревич, к.т.н., доцент, доцент кафедры системотехники, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, д. 68). E-mail: ilyaemelyan@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-0257-0739>

Рыжова Алина Альбертовна, аспирант, кафедра системотехники, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», (420015, Россия, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, д. 68). E-mail: alinagainullina0@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-5918-8296>

Чернаков Петр Станиславович, студент, кафедра системотехники, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, д. 68). E-mail: systech2@yandex.ru

About the authors:

Nadir N. Ziyatdinov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Process System Engineering, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx ul., Kazan, 420015, Republic of Tatarstan, Russia). E-mail: nzizat@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2314-8935>

Ilya I. Emelianov, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Process System Engineering, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx ul., Kazan, 420015, Republic of Tatarstan, Russia). E-mail: ilyaemelyan@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-0257-0739>

Alina A. Ryzhova, Postgraduate Student, Department of Process System Engineering, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx ul., Kazan, 420015, Republic of Tatarstan, Russia). E-mail: alinagainullina0@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-5918-8296>

Petr S. Chernakov, Student, Department of Process System Engineering, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx ul., Kazan, 420015, Republic of Tatarstan, Russia). E-mail: systech2@yandex.ru

Поступила: 26.08.2021; получена после доработки: 20.09.2021; принята к опубликованию: 25.10.2021.
The article was submitted: August 26, 2021; approved after reviewing: September 20, 2021; accepted for publication: October 25, 2021.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-390-398>



УДК 665.6

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Гидродинамическая активация тяжелых нефтяных остатков

В.Б. Терентьева², Б.В. Пешнев¹, А.И. Николаев^{1,@}

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571, Россия

²25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России, Москва, 121467 Россия

@Автор для переписки, e-mail: nikolaev_a@mirea.ru

Аннотация

Цели. В последние годы прослеживается тенденция увеличения в общем объеме добываемой нефти высоковязких, тяжелых нефтей, переработка которых требует новых технологических подходов. Эта задача тесно связана с необходимостью повышения глубины переработки нефти. Среди подходов, предлагаемых для решения отмеченных задач, встречается метод механохимической активации, который основан на использовании эффекта кавитации, создаваемого ультразвуковым или гидродинамическим способами. Цель работы заключалась в исследовании возможности использования эффекта кавитации для повышения глубины переработки нефти.

Методы. В качестве сырья использовались прямогонные и «вторичные» нефтепродукты: вакуумный газойль, газойль каталитического крекинга, мазуты. Активация проводилась в дезинтеграторе высокого давления, принцип действия которого заключался в сжатии нефтепродукта с последующим его пропусканием через диффузор. При этом происходил резкий «сброс» давления до атмосферного, и в гидродинамическом потоке возникало явление кавитации. Градиент давлений на диффузоре варьировался от 20 до 50 МПа, а количество циклов обработки от 1 до 10. Определение плотности, коэффициента рефракции и фракционного состава нефтепродуктов осуществлялось с использованием стандартных и общепринятых методов.

Результаты. В работе представлены результаты влияния механохимической активации нефтепродуктов на изменение их физико-химических характеристик. Показано, что повышение градиента давлений и числа циклов обработки приводит к снижению температур начала кипения нефтепродуктов, их плотности и увеличению выхода фракций, выкипающих до 400 °С. Выход фракции с температурами кипения 400–480 °С и остатка при этом снижается. Отмечено снижение плотности и показателя преломления фракций с температурами кипения до 480 °С и повышение плотности остатка. Установлено, что эффект от явления кавитации (увеличение выхода фракций с температурами кипения до 400 °С, снижение плотности нефтепродукта) возрастал при увеличении градиента давлений и количества циклов обработки.

Выводы. Показано, что увеличение давления от 20 до 50 МПа и количества циклов гидродинамической кавитации способствует большему изменению плотности, температуры начала кипения и выхода фракций. Установлено, что повышение числа циклов обработки свыше 5 нецелесообразно. Отмечено, что с увеличением исходной плотности нефтепродукта эффективность воздействия возрастает. По плотностям и температурам кипения отдельных фракций нефтепродуктов оценена средняя молекулярная масса этих фракций. Расчет подтвердил предположение о протекании реакций крекинга нефтепродуктов под воздействием кавитации и свидетельствует о протекании процессов уплотнения.

Ключевые слова: кавитация, нефть, выход, светлые фракции, масляные фракции

Для цитирования: Терентьева В.Б., Пешнев Б.В., Николаев А.И. Гидродинамическая активация тяжелых нефтяных остатков. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(5):390–398. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-390-398>

RESEARCH ARTICLE

Hydrodynamic activation of heavy oil residues

Vera B. Terenteva², Boris V. Peshnev¹, Alexander I. Nikolaev^{1,@}

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²The 25th State Research Institute of Himmotology, Ministry of Defence of Russian Federation, Moscow, 121467 Russia

@Corresponding author, e-mail: nikolaev_a@mirea.ru

Abstract

Objectives. Recently, there has been a tendency to increase the volume of high-viscosity heavy oils in the total volume of oil produced. The processing of these oils requires new technological approaches. This task is closely related to the need to increase the depth of oil refining. Among the approaches proposed to solve these problems, mechanochemical activation, which is based on the cavitation effect produced by ultrasonic or hydrodynamic methods, has been suggested. This study evaluated the effects of cavitation in increasing the depth of oil refining.

Methods. Straight-run and “secondary” oil products were used as raw materials: vacuum gas oil, catalytic cracking gas oil, and fuel oil. Activation was carried out in a high-pressure disintegrator. The principle of operation was to compress the oil product and then pass it through a diffuser. When the oil was passed through the diffuser, there was a sharp pressure release to atmospheric pressure, which caused cavitation in the hydrodynamic flow. The pressure gradient on the diffuser and the number of processing cycles ranged from 20 to 50 MPa and 1 to 10, respectively. The density, refractive index, and the fractional composition of petroleum products were determined using standard and generally accepted methods.

Results. This paper reports the influence of mechanochemical activation of petroleum products on their physical and chemical characteristics. An increase in the pressure gradient and the number of processing cycles leads to a decrease in the boiling point of the petroleum products and their density and an increase in the yield of fractions that boil off below 400 °C. The yield of the fractions with boiling points of 400–480 °C and the remainder were reduced. The density and refractive index of fractions with boiling points up to 480 °C decreased, and the density of the residue increased. The effects of cavitation (an increase in the yield of fractions with boiling points up to 400 °C and a decrease in the density of the petroleum products) increased with increasing pressure gradient and the number of processing cycles.

Conclusions. The changes in the density, boiling point, and the yield of fractions increased with increasing the pressure from 20 to 50 MPa and the number of hydrodynamic cavitation cycles from 1 to 5. Increasing the number of processing cycles to more than five had little additional effect. The effects of cavitation increased with increasing initial density of the oil product. The average molecular weight of these fractions was estimated from the densities and boiling points of individual fractions of the petroleum products. The calculation confirmed the assumption regarding the course of cracking reactions of petroleum products under the influence of cavitation and indicates the course of the compaction processes.

Keywords: cavitation, oil, yield, light fractions, oil fractions

For citation: Terenteva V.B., Peshnev B.V., Nikolaev A.I. Hydrodynamic activation of heavy oil residues. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(5):390–398 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-390-398>

ВВЕДЕНИЕ

Эффективная переработка тяжелых нефтяных остатков становится одной из актуальных проблем нефтехимической промышленности. Это связано с необходимостью повышения глубины переработки нефти, а также с истощением запасов традиционных легких и средних нефтей, являвшихся сырьевым источником для производства моторных топлив, нефтехимической промышленности. Вместо них в топливно-энергетический баланс все больше вовлекаются тяжелые, высоковязкие нефти, для переработки которых требуются новые технологические подходы. Нужно отметить, что ресурсы тяжелых и битуминозных нефтей значительно превышают запасы легких нефтей и оцениваются в 750 млрд. т. Наиболее крупными запасами тяжелых нефтей располагают Канада (386 млрд. т) и Венесуэла (335 млрд. т). Запасы тяжелых нефтей России (месторождения Волго-Уральской, Тимано-Печорской, Западно-Сибирской нефтегазоносных провинций) оцениваются в 30–75 млрд. т. Тяжелые, высоковязкие нефти характеризуются высоким содержанием полиароматических углеводородов, асфальтено-смолистых веществ, и по этим показателям они близки к тяжелым нефтяным остаткам. Это позволяет предполагать и единство подходов к их переработке [1–3].

Наиболее распространенным способом переработки тяжелых нефтяных остатков является процесс коксования, на долю которого приходится до 40% остатков. Далее, по объемам переработки, располагаются процессы висбрекинга (~34%), гидроочистки (~18%), гидрокрекинга (~4%) и деасфальтизации (~3.5%) [4]. Эти же процессы рассматриваются и как способы переработки тяжелых нефтей, а их исследования проводятся во многих научных центрах [4–7].

Одновременно с традиционными методами переработки тяжелых нефтей и нефтепродуктов ведется активный поиск новых технологических подходов к их переработке [4, 8–10]. Среди новых, нетрадиционных методов воздействия на тяжелое нефтяное сырье часто рассматривается его механохимическая активация, предполагающая создание в нефтяном потоке кавитации физического процесса образования зародышей (пузырьков) в жидких средах с последующим их схлопыванием [11–15]. Исследователи отмечают, что в результате схлопывания пузырьков газа возможно локальное повышение температуры до 10000 К [16, 17]. В результате допускается протекание реакций крекинга, что отражается на фракционном составе нефти и нефтепродуктов. Вместе с тем, информация об изменении физико-химических характеристиках нефти противоречива. Одни исследователи указывают на снижение плотности и вязкости нефтепродуктов, в то время как по данным других исследователей в нефтепродуктах увеличивается содержание тяжелых фракций. Возможная причина отмеченных противоречий заключается в различиях характеристик исходного сырья, разных условиях его обработки [11–15].

В данной работе представлены результаты исследований авторов о влиянии условий механохимической активации нефтепродуктов на изменение их физико-химических характеристик.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве сырья использовались прямогонные и «вторичные» нефтепродукты: вакуумный газойль (ВГ), газойль каталитического крекинга (ГКК), мазут (М1 и М2) характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов
Table 1. Physicochemical characteristics of the samples

Показатель Indicator	Образец / Sample			
	ГКК CCG	M1 M1	M2 M2	ВГ VG
Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	1.1002	0.9684	0.9478	0.8998
Выход фракций, выкипающих в интервале температур, мас. % Yield of fractions boiling in the temperature range, wt %				
От $T_{нк}$ до 350 °С From the initial boiling point (T_{IBP}) to 350 °С	5.2	5.0	13.2	8.4
350–400 °С	25.8	9.0	15.8	34.5
400–480 °С	69.0	28.0	47.0	40.9
Выше 480 °С Above 480 °С		58.0	24.0	16.2

Примечание / Note: CCG – catalytic cracking gas oil, VG – vacuum gas oil.

Активация образцов нефтепродуктов проводилась в дезинтеграторе высокого давления, описанном в работе [18]. Принцип его действия заключается в том, что образец нефтепродукта сжимается до давления 20–50 МПа и пропускается через диффузор. При прохождении через диффузор происходит резкий «сброс» давления до атмосферного, и в гидродинамическом потоке возникает явление кавитации. Следует отметить, что прохождение образца через диффузор, минимальное количество которого составляет 0.5 л, из зоны высокого давления в зону атмосферного рассматривается как цикл. Количество циклов такого воздействия на сырье варьировалось от 1 до 10. Выбор температуры, при которой проводили активацию образцов, обусловлен тем, что согласно данным работ [19, 20] пузырьки газов, находящиеся в объеме жидкости, являются зародышами кавитации. Соответственно, чем больше зародышей в объеме нефтепродуктов, тем более интенсивно протекает кавитация. В связи с тем, что повышение температуры приводит к дегазации образцов, активацию проводили при минимальной температуре, обеспечивающей прокачиваемость нефтепродукта через аппарат. Так, для образца ВГ прокачиваемость достигалась при 30 °С, у образца ГКК– при 50 °С, а для образцов М1 и М2 только при 70 °С.

Плотность образцов определяли пикнометрическим методом, температуру начала кипения, выход фракций вакуумной дистилляции нефтепродуктов, показатель преломления – с использованием рефрактометра.

Для образцов мазута и вакуумного газойля определяли выход фракций, выкипающих в следующих

диапазонах температур: $T_{нк}$ –350, 350–400, 400–480 и выше 480 °С. Для газойля каталитического крекинга выход определяли для фракций, выкипающих до 350 °С и выше. Объединение фракций в одну (350 °С и выше) для газойля каталитического крекинга обусловлено тем, что повышение температуры выше 350 °С (в расчете на атмосферное давление) при проведении анализа приводило к протеканию реакций разложения углеводородов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех исследованных образцов после обработки отмечено снижение температур их начала кипения и плотности. Например, температура начала кипения образца М2 составляла 280 °С. После 5 циклов обработки при градиенте давлений 50 МПа она снизилась до 250 °С. Отмечено, что чем жестче были условия активации (выше градиент давлений, больше циклов воздействия), тем ниже была плотность полученного продукта (рис. 1). При этом после 5 циклов обработки характеристики образцов практически не изменялись.

Существенное изменение плотности обусловлено изменением выхода фракций (рис. 2). В результате активации увеличивался выход фракций, выкипающих до 400 °С и снижался выход тяжелой масляной фракции и остатка. Увеличение суммарного выхода легкой и средней масляных фракций зависело от градиента давления обработки. Так, суммарный выход этих фракций образца ВГ составлял ~43 мас. %. После 5 циклов обработки при давлении 20 МПа он был равен 46.5 мас. %, а после 5 циклов при давлении 50 МПа возрос до 52.6 мас. %.

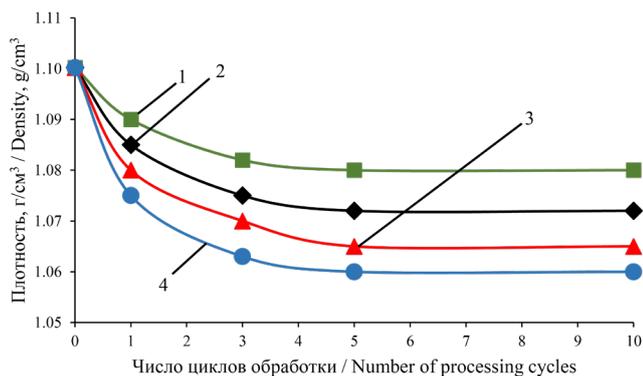


Рис. 1. Влияние условий активации на плотность образца ГКК. Градиент давлений, МПа: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50.

Fig. 1. Influence of the activation conditions on the CCG sample density. Pressure gradient, MPa: (1) 20; (2) 30; (3) 40; (4) 50.

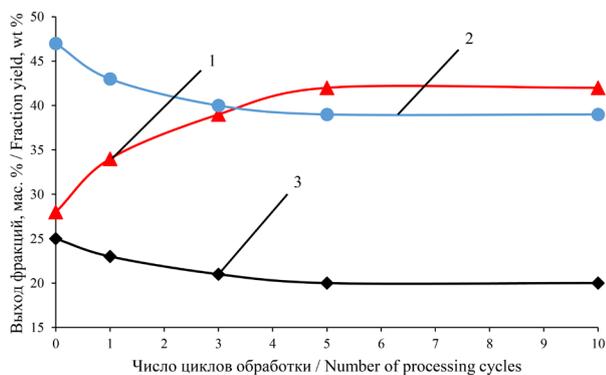


Рис. 2. Влияние числа циклов активации на фракционный состав образца М2. Градиент давлений 50 МПа. Фракции: 1 – $T_{\text{нк}}=400$ °С; 2 – 400–480 °С; 3 – остаток.

Fig. 2. Influence of the number of activation cycles on the M2 sample fractional composition. Pressure gradient 50 MPa. Fractions: (1) $T_{\text{IBP}}=400$ °C; (2) 400–480 °C; (3) residue.

В результате активации образцов изменился не только их фракционный состав, но и физико-химические характеристики отдельных фракций (плотность и показатель преломления). Для всех исследованных образцов было отмечено, что повышение градиента давлений и числа циклов обработки приводит к уменьшению показателя преломления и плотности фракций, выкипающих до 480 °С. Плотность фракции с температурой начала кипения выше 480 °С при этом увеличивалась (рис. 3, 4).

Следует отметить, что характер изменения плотности и показателя преломления фракций у всех рассматриваемых образцов нефтепродуктов был идентичен. Увеличивать количество циклов

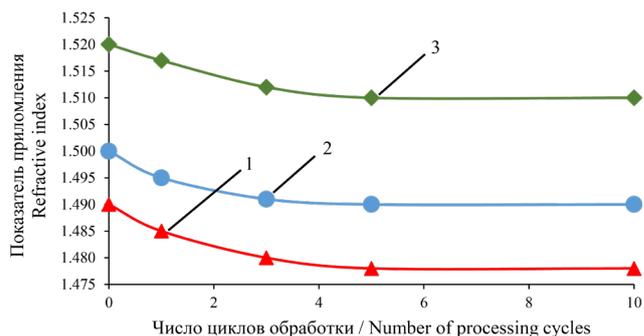


Рис. 3. Влияние числа циклов активации на значения показателя преломления фракций образца М2. Градиент давлений 40 МПа. Температуры кипения фракций, °С: 1 – $T_{\text{нк}}=350$; 2 – 350–400; 3 – 400–480.

Fig. 3. Influence of the number of activation cycles on the refractive index of the M2 sample fractions. Pressure gradient was 40 MPa. The boiling temperature of the fractions, °C: (1) $T_{\text{IBP}}=350$; (2) 350–400; (3) 400–480.

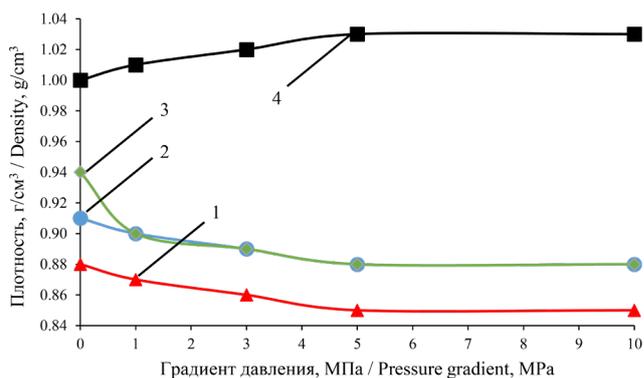


Рис. 4. Влияние градиента давлений на плотность фракций образца М1; 5 циклов активации. Температуры выкипания фракций, °С: 1 – $T_{\text{нк}}=350$; 2 – 350–400; 3 – 400–480; 4 – остаток.

Fig. 4. Influence of the pressure gradient on the M1 sample fractions density; five cycles of activation. The boiling temperature of the fractions, °C: (1) $T_{\text{IBP}}=350$; (2) 350–400; (3) 400–480; (4) residue.

активации образцов более 5 не целесообразно, так как это не приводит к существенному изменению характеристик образцов.

Отмечена связь между плотностью исходного образца и изменениями, происходившими в результате его обработки – чем выше была плотность, тем более существенные изменения были отмечены. Например, выход фракций с температурой кипения до 400 °С у образца ВГ (исходная плотность 0.8998 г/см³) составлял 42.9 мас. %. После пятикратной обработки

при 50 МПа он возрос до 52.6 мас. %, то есть увеличился на 9.7 %. У образца М1 (плотность 0.9684 г/см³) выход этой фракции при тех же условиях обработки увеличился на 14.8%, а у образца ГКК (плотность 1.1002 г/см³) – на 24.5 мас. %.

Возможное повышение температуры в результате схлопывания пузырьков газа при кавитации объясняет зафиксированное авторами работы [21] образование непредельных углеводородов при обработке алканов, а также снижение температур начала кипения исследованных нами образцов и изменение физико-химических характеристик их отдельных фракций. Вполне допустимо предположить, что в результате локального повышения температуры, в результате реакций крекинга образуются алкены и углеводороды с меньшей молекулярной массой, характеризующиеся меньшими значениями плотности и показателя преломления.

В табл. 2 показано влияние условий активации на среднюю молекулярную массу фракции, выкипающей в интервале температур $T_{нк} - 350$ °С для исследованных образцов.

Оценка средней молекулярной массы проводилась по формуле, рекомендуемой для узких нефтяных фракций [19]:

$$M = (160 - 5K) - 0.075T_{cp} + 0.000156KT_{cp}^2$$

где T_{cp} – средняя температура кипения фракции, а K – характеристический фактор, рассчитываемый на основании плотности и средней температуры кипения фракции [22].

Эта формула была выбрана в связи с тем, что разница между расчетными и экспериментальными

значениями (определенными криоскопическим методом на установке Крион-1, растворитель бензол) не превышала 10%. Например, для фракции с температурами кипения 400–480 °С образца М1 (5 циклов обработки при давлении 50 МПа) экспериментальное значение средней молекулярной массы составляло 350 единиц, а расчетное – 388.

Для всех исследованных образцов было отмечено снижение средней молекулярной массы фракции, выкипающей в интервале температур $T_{нк} - 350$ °С, молекулярная масса фракций с температурами кипения 350–400 °С практически не изменялась, а фракций с большими температурами кипения – увеличивалась. Для фракций с температурами кипения выше 480 °С (остатка) это согласуется с увеличением их плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования механохимической обработки для повышения глубины переработки нефти (увеличения выхода светлых и масляных фракций); позволяют предположить возможность использования этого метода для переработки высоковязких, высокосмолистых нефтей; подтверждают данные научно-технической литературы о протекании реакций крекинга углеводородов под воздействием явления кавитации и показывают, что наряду с реакциями крекинга протекают и процессы уплотнения.

Вклад авторов

В.Б. Терентьева – проведение экспериментальных исследований, определение физико-химических характеристик объектов исследования и образовавшихся продуктов;

Таблица 2. Влияние условий активации на среднюю молекулярную массу фракции, выкипающей в интервале температур $T_{нк} - 350$ °С

Table 2. Influence of the activation conditions on the average molecular weight of the fraction boiling in the $T_{IBP} - 350$ °С temperature range

Условия механохимической активации Mechanochemical activation conditions		Средняя молекулярная масса образцов Average molecular weights of samples			
Число циклов обработки Number of processing cycles	Давление обработки, МПа Processing pressure, MPa	ВГ VG	М1 M1	М2 M2	ГКК CCG
Исходный образец Original sample		219	239	236	200
1	20	218	238	235	197
	50	213	230	229	192
5	20	215	232	230	194
	50	210	225	224	189

Б.В. Пешнев – постановка задач, планирование экспериментальных исследований, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации;

А.И. Николаев – постановка задач, планирование и проведение экспериментальных исследований, определение физико-химических характеристик объектов исследования и образовавшихся продуктов, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации.

Authors' contribution

V.B. Terenteva – conducting the experimental research, determining physicochemical parameters of objects studied and products obtained;

B.V. Peshnev – setting objectives, planning the experimental studies, processing the data obtained, preparation of the data obtained for publication;

A.I. Nikolaev – setting objectives, planning and conducting the experimental research, processing the data obtained, preparation of the data obtained for publication.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов. *Вестник Казанского технологического университета*. 2013;16(3):217–221.
2. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П. и др. *Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы Республики Татарстан*. Казань: ФЭН; 2012. 396 с. ISBN 978-5-9690-0175-8
3. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Петров С.М. Перспективы тяжелых нефтей. *Всероссийский экономический журнал ЭКО*. 2012;(1):35–40.
4. Галиуллин Э.А., Фахрутдинов Р.З. Новые технологии переработки тяжелых нефтей и природных битумов. *Вестник технологического университета*. 2016;19(4):47–51.
5. Шакирзянова Г.И., Сладовская О.Ю., Сладовский А.Г., Зимнякова А.С., Нигметзянов Н.С. Замедленное коксование как эффективная технология углубления переработки нефти. *Вестник технологического университета*. 2017;20(14):75–78.
6. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012;15(1):141–147.
7. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (Обзор). *Нефтехимия*. 2011;51(1):3–16.
8. Галимов Р.А., Кротов В.В., Марданшин Р.Н., Харлампиди Х.Э., Кутуев А.А. Дифференциация нефти в магнитном поле. *Вестник технологического университета*. 2010;(3):467–471.
9. Мозговой И.В., Грязнов В.А., Миронова Е.В., Мозговой Е.И. Перспективы использования ультразвука в пиролизе. *Омский научный вестник*. 2010;3(93):300–303.
10. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов. *Вестник ТГТУ*. 2008;14(4):861–869.
11. Промтов М.А. Изменение фракционного состава нефти при гидроимпульсной кавитационной обработке. *Вестник ТГТУ*. 2017;23(3):412–419. <https://doi.org/10.17277/vestnik.2017.03.pp.412-419>

REFERENCES

1. Halikova D.A, Petrov S.M., Bashkirtseva N.Y. Review of promising technologies of heavy high-viscosity oils and natural bitumen refinery. *Vestnik Kazanskogo Tehnologicheskogo Universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*. 2013;16(3):217–221 (in Russ.).
2. Muslimov R.H., Romanov G.V., Kayukova G.P., et al. *Kompleksnoe osvoenie tyazhelykh neftei i prirodnykh bitumov permskoi sistemy Respubliki Tatarstan (Integrated development of heavy oil and natural bitumen of the Perm system of the Tatarstan Republic)*. Kazan': FEN; 2012. 396 p. (in Russ.).
3. Muslimov R.Kh., Romanov G.V., Kayukova G.P., Yusupova T.N., Petrov S.M. Oil production prospects. *Vserossiiskii ekonomicheskii zhurnal EKO = ECO Journal*. 2012;(1):35–40 (in Russ.).
4. Galiullin E.A., Fakhruddinov R.Z. New technologies for processing heavy oils and natural bitumen. *Vestnik technologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2016;19(4):47–51 (in Russ.).
5. Shakirzyanova G.I., Sladovskaya O.Yu., Sladovskii A.G., Zimnyakova A.S., Nigmatzyanov N.S. Delayed coking as effective technology of oil refinery deepening. *Vestnik technologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2017;20(14):75–78 (in Russ.).
6. Solodova N.L., Terenteva N.A. Current state and development trends of catalytic petroleum cracking. *Vestnik Kazanskogo Tehnologicheskogo Universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*. 2012;15(1):141–147 (in Russ.).
7. Hadzhiev N.S. Nanoheterogeneous catalysis—a new sector of nanotechnology in chemistry and petrochemistry (Review). *Neftekhimiya = Petroleum Chemistry*. 2011;51(1):3–16 (in Russ.).
8. Galimov R.A., Krotov V.V., Mardanshin R.N., Harlampidi H.E., Kutuev A.A. Oil differentiation in a magnetic field. *Vestnik technologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2010;(3):467–471 (in Russ.).
9. Mozgovoy I.V., Gryaznov V.A., Mironova E.V., Mozgovoy E.I. Perspective of ultrasound application at pyrolysis. *Omskii nauchnyi vestnik = Omsk Scientific Bulletin*. 2010;3(93):300–303 (in Russ.).

12. Бесов А.С., Колтунов К.Ю., Брулев С.О., Кириленко В.Н., Кузьменков С.И., Пальчиков Е.И. Деструкция углеводородов в кавитационной области в присутствии электрического поля при активации водными растворами электролитов. *Письма в ЖТФ*. 2003;29(5):71–77.
13. Кравченко О.В. Физико-химические преобразования углеводородных соединений с использованием новых кавитационных устройств. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2007;1(37):65–69.
14. Бахтин Б.И., Десятов А.В., Корба О.И., Кубышкин А.П., Скороходов А.С. Низкотемпературный крекинг углеводородов в кавитационных ультразвуковых полях. Мир нефтепродуктов. *Вестник нефтяных компаний*. 2009;(6):14–19.
15. Иванов С.В., Антонюк Н.С., Луцковская В.А., Кравченко В.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н. О возможности увеличения глубины отбора вакуумных дистиллатов при перегонке нефти за счет предварительной механоактивации. *Вестник МИТХТ (Тонкие химические технологии)*. 2012;7(2):48–50.
16. Bhangu S.K., Ashokkumar M. Theory of sonochemistry. *Top. Curr. Chem. (Z)*. 2016;374(4):56. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0054-y>
17. Avvaru B., Venkateswaran N., Uppara P., Iyengar S.B., Katti S.S. Current knowledge and potential applications of cavitation technologies for the petroleum industry. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018;42:493–507. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.010>
18. Воробьев С.И., Торховский В.Н., Титорский И.А., Казмалы И.К. Механодеструкция углеводородов нефти с помощью дезинтегратора высокого давления. *Вестник МИТХТ (Тонкие химические технологии)*. 2008;3(3):78–85.
19. Сиротюк М.Г. *Акустическая кавитация*. М.: Наука; 2008. 271 с. ISBN 978-5-02-036656-5
20. Смородов Е.А., Галиахметов Р.Н., Ильгамов М.А. *Физика и химия кавитации: монография*. М.: Наука; 2008. 225 с. ISBN 978-5-02-036626-8
21. Рудин М.Г., Сомов В.Е., Фомин А.С. *Карманный справочник нефтепереработчика*. М.: ЦНИИТЭнефтехим; 2004. 336 с.
22. Глаголева О.Ф., Капустин В.М. *Технология переработки нефти*. В 2-х частях. Часть первая. М.: Химия. КолосС; 2007. 400 с.
10. Promtov M.A. Prospects of the cavitation technologies application for intensification of chemical technological processes. *Vestnik TGTU = Transactions of the TSTU*. 2008;14(4):861–869 (in Russ.).
11. Promtov M.A. Change in fractional composition of oil in hydro-pulse cavitation processing. *Vestnik TGTU = Transactions of the TSTU*. 2017;23(3):412–419 (in Russ.). <https://doi.org/10.17277/vestnik.2017.03.pp.412-419>
12. Besov A.S., Koltunov K.U., Brulev S.O., Kirilenko V.N., Kuzmenkov S.I., Palchikov E.I. Destruction of hydrocarbons in the cavitation area in the electric field upon activation with aqueous solutions of electrolytes. *Pis'ma v ZhTF = Technical Physics Letters*. 2003;29(5):71–77 (in Russ.).
13. Kravchenko O.V. Hydrocarbon compounds physicochemical transformations using new cavitation devices. *Aviatsionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya = Aerospace Engineering and Technology*. 2007;1(37):65–69 (in Russ.).
14. Bakhtin B.I., Desyatov A.V., Korba O.I., Kubyshekin A.P., Skorokhodov A.S. Low-temperature cracking of hydrocarbons in cavitation ultrasonic fields. Мир нефтепродуктов. *Vestnik neftyanykh kompanii = World of Petroleum Products*. 2009;(6):14–19 (in Russ.).
15. Ivanov S.V., Antonyuk P.S., Lutskovskaya V.A., Kravchenko V.V., Vorobyov S.I., Torkhovskiy V.N. About the possibility of increasing the amount of vacuum gasoil from oil distillation by preliminary mechanical activation of oil. *Tonkie khimicheskie tekhnologii = Fine Chemical Technologies*. 2012;7(2):48–50 (in Russ.).
16. Bhangu S.K., Ashokkumar M. Theory of sonochemistry. *Top. Curr. Chem. (Z)*. 2016;374(4):56. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0054-y>
17. Avvaru B., Venkateswaran N., Uppara P., Iyengar S.B., Katti S.S. Current knowledge and potential applications of cavitation technologies for the petroleum industry. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018;42:493–507. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.010>
18. Vorobyev S.I., Torhovskiy V.N., Tutorskiy I.A., Kazmaly I.K. Mechanodestruction of raw oil hydrocarbons by high-pressure disintegrator. *Tonkie khimicheskie tekhnologii = Fine Chemical Technologies*. 2008;3(3):78–85 (in Russ.).
19. Sirotyuk M.G. *Akusticheskaya kavitatsiya (Acoustic cavitation)*. Moscow: Nauka; 2008. 271 p. (in Russ.). ISBN 978-5-02-036656-5
20. Smorodov E.A., Galiakhmetov R.N., Il'gamov M.A. *Fizika i khimiya kavitatsii: monografiya (Physics and chemistry of cavitation: monograph)*. Moscow: Nauka; 2008. 225 p. (in Russ.). ISBN 978-5-02-036626-8
21. Rudin M.G., Somov V.E., Fomin A.S. *Karmannyi spravochnik neftepererabotchika (Oil refinery pocket guide)*. Moscow: TsNIITEnftekhim; 2004. 336 p. (in Russ.).
22. Glagoleva O.F., Kapustin V.M. *Tekhnologiya pererabotki nefii (Oil refining technology)*. In 2 v. V. 1. Moscow: Khimiya. KolosS; 2007. 400 p. (in Russ.).

Об авторах:

Терентьева Вера Борисовна, инженер, 25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Минобороны России (121467, Россия, Москва, ул. Молодогвардейская, д. 10). E-mail: terenteva-vb@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4624-1507>

Пешнев Борис Владимирович, д.т.н., профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: peshnev@mirea.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0507-2754>

Николаев Александр Игоревич, д.т.н., профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: nikolaev_a@mirea.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8594-2985>

About the authors:

Vera B. Terenteva, Engineer, The 25th State Research Institute of Himmotology, Ministry of Defence of the Russian Federation (10, Molodogvardeyskaya ul., Moscow, 121467, Russia). E-mail: terenteva-vb@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4624-1507>

Boris V. Peshnev, Dr. Sci. (Tech.), Professor, A.N. Bashkirov Department of Petrochemical Synthesis and Artificial Liquid Fuel Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: peshnevbv@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0507-2754>

Alexander I. Nikolaev, Dr. Sci. (Tech.), Professor, A.N. Bashkirov Department of Petrochemical Synthesis and Artificial Liquid Fuel Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: nikolaev_a@mirea.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8594-2985>

*Поступила: 23.10.2020; получена после доработки 11.12.2020; принята к опубликованию: 04.10.2021.
The article was submitted: October 23, 2020; approved after reviewing: December 11, 2021; accepted for publication: October 04, 2021.*

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ
И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS
AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-399-413>



УДК 541.64+678.55+632.952

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез и свойства сополимеров винилбензилового спирта со стиролом

М.В. Гусаров^{1,*}, А.В. Крылов¹, Е.А. Дешева², В.А. Тверской¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

²Государственный научный центр Российской Федерации, Институт медико-биологических проблем Российской академии наук, Москва, 123007 Россия

* Автор для переписки, e-mail: gusarovmv@mail.ru

Аннотация

Цели. Синтез и изучение свойств сополимеров винилбензилового спирта (ВБС) со стиролом, обладающих антимикробными свойствами.

Методы. В работе использованы такие методы как ИК- и ЯМР-спектроскопия, тонкослойная хроматография, вискозиметрия и элементный анализ. Краевые углы смачивания и твердость пленок определяли методом сидячей капли и «методом карандаша», соответственно. Метод испытаний стойкости пленочных покрытий к воздействию плесневых грибов заключался в заражении пленочных покрытий, нанесенных на стекла, спорами плесневых грибов Всероссийской коллекции микроорганизмов в растворе минеральных солей без сахара (среда Чапека-Докса).

Результаты. В работе синтезированы гомополимеры винилбензилацетата и его сополимеры со стиролом. Их омылением получены гомо- и сополимеры ВБС. Состав сополимеров определен ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопией. Степень омыления контролировали ИК-спектроскопией по появлению полосы поглощения гидроксильной группы и исчезновению полосы поглощения сложноэфирной группы. По данным ИК-спектроскопии в омыленных сополимерах остается лишь незначительное (~3%) количество сложноэфирных групп. Показано влияние состава сополимеров на их растворимость в растворителях различной природы. ИК-спектроскопией сополимеров показано образование водородных связей между непрореагировавшими сложноэфирными группами и образовавшимися в результате омыления гидроксильными группами. Этот вывод подтвержден вискозиметрией растворов смесей омыленного и неомыленного сополимеров, растворов смесей омыленного сополимера с поливинилацетатом и вискозиметрией омыленных сополимеров в растворителях различной природы. Концентрация этих связей зависит от состава сополимера и может регулироваться природой растворителя, из которого формируются пленки этих сополимеров. Из растворов омыленных сополимеров формируются гладкие

прозрачные пленочные покрытия с высокой адгезией к поверхностям металлов и силикатного стекла. Краевой угол смачивания этих пленок, как и твердость, уменьшается с увеличением концентрации в сополимерах звеньев ВВС и зависит от полярности растворителя, из раствора в котором сформированы пленки. Показано, что увеличение концентрации звеньев ВВС приводит к подавлению роста микроорганизмов.

Выводы. Показано, что пленочные покрытия из сополимеров стирола с ВВС обладают высокой биоцидной активностью по отношению к плесневым грибам и могут быть использованы для защиты конструкционных материалов и изделий из них от воздействия микроорганизмов.

Ключевые слова: биоцидные свойства, винилбензилацетат, водородные связи, омыление, пленочные покрытия, поливинилбензиловый спирт, сополимеризация, стирол

Для цитирования: Гусаров М.В., Крылов А.В., Дешева Е.А., Тверской В.А. Синтез и свойства сополимеров винилбензилового спирта со стиролом. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(5):399–413. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-399-413>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis and properties of vinyl benzyl alcohol copolymers with styrene

Maxim V. Gusarov^{1,*}, Alexander V. Krylov¹, Elena A. Deshevaya², Vladimir A. Tverskoy¹

¹MIREA – Russian Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²State Scientific Center of the Russian Federation, Institute of Biomedical Problems, Russian Academy of Sciences, Moscow, 123007 Russia

*Corresponding author, e-mail: gusarovmv@mail.ru

Abstract

Objectives. Synthesis and study of the properties of copolymers of vinyl benzyl alcohol (VBA) with styrene with antimicrobial properties.

Methods. The study employed infrared (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, thin-layer chromatography, viscometry, and elemental analysis. The sessile drop method and the pencil method were respectively utilized to determine the contact angles and hardness of the films. The process of testing the film coatings' resistance to the effects of molds consisted of contaminating the film coatings applied to the glass with mold spores of the All-Russian Collection of Microorganisms in a solution of mineral salts without sugar (Czapek–Dox medium).

Results. Homopolymers of vinyl benzyl acetate and its copolymers with styrene were synthesized in this study. Homo- and copolymers of VBA were obtained by saponification. IR and proton NMR (¹H NMR) spectroscopy determined the composition of the copolymers. Employing IR spectroscopy, the degree of saponification was monitored by the appearance of the hydroxyl group absorption band and the disappearance of the ester group absorption band. According

to the IR spectroscopy data, only an insignificant (~3%) amount of ester groups remains in the saponified copolymers. The influence of the copolymers' composition on their solubility in various solvents is demonstrated. IR spectroscopy of the copolymers revealed hydrogen-bond formation between the unreacted ester groups and hydroxyl groups formed due to the saponification. The viscometry of the solutions of mixtures of saponified and unsaponified copolymers, solutions of mixtures of saponified copolymer with polyvinyl acetate, and viscometry of saponified copolymers in various solvents all support this conclusion. These bonds' concentration depends on the copolymer's composition and can be controlled by the nature of the solvent from which these copolymers' films are formed. Saponified copolymer solutions form smooth, transparent film coatings with excellent adhesion to metals and silicate glass surfaces. The contact angle of these films, like the hardness, decreases as the VBA units' concentration in the copolymers increases and depends on the solvent polarity used to form the films. It has been demonstrated that increasing the VBA units concentration suppresses the microorganisms' growth.

Conclusions. Film coatings made of copolymers of styrene with VBA have been shown to have high biocidal activity against molds; can be used to protect structural materials and products from the effects of microorganisms.

Keywords: biocidal properties, vinyl benzyl acetate, hydrogen bonds, saponification, film coatings, polyvinyl benzyl alcohol, (co)polymerization, styrene

For citation: Gusarov M.V., Krylov A.V., Deshevaya E.A., Tverskoy V.A. Synthesis and properties of vinyl benzyl alcohol copolymers with styrene. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(5):399–413 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-399-413>

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание исследователей привлекает синтез и исследование свойств полимеров, содержащих различной природы функциональные группы, обладающие антимикробными свойствами, что обобщено, в частности, в обзорах и монографиях [1–9]. В отличие от низкомолекулярных соединений полимерные биоциды позволяют формировать на их основе защитные пленки, устойчивые к заселению микроорганизмами, в них не происходит «выпотевания» биоцида. Безусловно, что биоцидные свойства таких полимеров должны зависеть от концентрации в них функциональных групп, обеспечивающих эти свойства. В большинстве случаев такие полимеры получают химической модификацией полимеров-предшественников, содержащих функциональные группы, которые в результате химических реакций могут быть превращены в биоцидные или посредством которых в структуру макромолекулы могут быть введены группы, обладающие биоцидными свойствами [10].

Известно, что фенолы, другие ароматические спирты и их производные обладают широким

спектром биоцидного действия [11]. Именно лишь химической модификацией могут быть получены карбоцепные полимеры, содержащие фенольные группы, что связано с ингибированием полимеризации мономеров, содержащих группы ароматических фенолов и близкую к ним по свойствам группу бензилового спирта. Так, в работах [12–16] полимеры, содержащие звенья винилбензилового спирта (ВБС), получены химической модификацией полимеров, содержащих звенья винилбензилхлорида (ВБХ). Модификация включала ацилирование бензилхлоридных групп этих полимеров ацетатом калия с последующим их омылением с образованием звеньев ВБС. Однако в работах [14–16] отмечается, что в полимерах с высоким содержанием хлорметильных групп в результате омыления наряду с группами бензилового спирта в результате взаимодействия остаточных хлорметильных групп с группами бензилового спирта образуются межмолекулярные простые эфирные связи. Для исключения образования этих межмолекулярных связей в работе [17] предложено получать сополимеры ВБС сополимеризацией винилбензилацетата (ВБА) с последующим омылением этих сополимеров.

В настоящей работе этим способом синтезированы поливинилбензиловые спирты и сополимеры ВБС со стиролом и изучены их свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

ВБХ, смесь *m*-(60%) и *n*-изомеров (40%) (*Sigma-Aldrich*, США), стабилизированная 4-*m*-*tert*-бутилпирокатехином (*Sigma-Aldrich*, США), использована для синтеза ВБА без дополнительной очистки.

Стирол, ч. (*Ангара-Реактив*, Россия), отмывали от гидрохинона 30% водным раствором едкого кали, промывали водой от избытка щелочи до нейтральной реакции промывных вод, сушили над прокаленным хлоридом кальция и перегоняли под вакуумом, отбирая фракцию при 46 °С и давлении 30 мм рт. ст.

Ацетат калия, х.ч. (*Реахим*, Россия), осушали азеотропной отгонкой воды с бензолом.

Диметилсульфоксид (ДМСО), х.ч. (*Химмед*, Россия), осушали выдерживанием несколько суток над прокаленным хлоридом кальция, после чего выдерживанием над гидридом кальция в течение 6 ч при 80 °С с последующей перегонкой над свежей порцией гидрида кальция при температуре 130 °С и остаточном давлении 25 мм рт. ст.

Динитрилазобисизомасляную кислоту (ДАК) перед использованием перекристаллизовывали из метилового спирта.

Остальные реагенты и растворители использовали реактивной чистоты без дополнительной очистки.

Методы анализа

Состав сополимеров ВБА со стиролом и степень их омыления рассчитывали по данным ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии. Спектры ¹H ЯМР растворов сополимеров ВБА в C₆D₆ и сополимеров ВБС в ДМСО-*d*₆ регистрировали на спектрометре DPX-300 (*Bruker*, Германия). Количественная обработка спектров ¹H ЯМР проводилась в программе MestReNova¹. ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрометре Equinox 55 (*Bruker*, Германия) в таблетках KBr и пленках полимеров, сформированных на германиевых пластинах.

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелюде при 30 °С.

Для определения твердости пленочных покрытий, краевых углов смачивания и стойкости этих пленок к воздействию плесневых грибов пленки формировали из растворов полимеров на подложках из силикатного стекла.

Краевые углы смачивания на границе раздела образец-вода-воздух определяли методом сидячей капли.

¹ Mestrelab Research S.L. <https://mestrelab.com/>

Твердость пленок определяли «методом карандаша» [18] согласно ГОСТ Р 54586-2011 (ISO 15184:1998)².

Стойкость пленочных покрытий к воздействию плесневых грибов оценивали по ГОСТ 9.049-91³ (метод 1), используя плесневые грибы Всероссийской коллекции микроорганизмов (ВКМ) следующих видов: *Aspergillus niger van Tieghem*, ВКМ F-1119; *Aspergillus terreus Thom*, ВКМ F-1025; *Aspergillus oryzae (Ahlburg) Cohn*, ВКМ F-55; *Chaetomium globosum Kunze*, ВКМ F-109; *Paecilomyces varioti Bainier*, ВКМ F-378; *Penicillium funiculosum Thom*, ВКМ F-1115; *Penicillium chrysogenum Thom*, ВКМ F-245; *Penicillium cyclopium Westling*, ВКМ F-265; *Trichoderma viride Pers. ex S. F. Gray*, ВКМ F-1117.

Этот метод устанавливает грибостойкость материалов и их компонентов при отсутствии минеральных и органических загрязнений. Для заражения использовали ассоциацию спор грибов с концентрацией 9·10⁶ в 1 мл (1·10⁶ в 1 мл каждого вида спор).

Испытания пленок были выполнены в условиях, оптимальных для развития плесневых грибов, но без дополнительного источника питания следующим методом, устанавливающим грибостойкость материалов при отсутствии минеральных и органических загрязнений.

Метод испытаний заключался в заражении пленочных покрытий, нанесенных на стекла, спорами плесневых грибов в растворе минеральных солей без сахара (среда Чапека-Докса). Таким образом, рост грибов должен был происходить только в питательных веществах, содержащихся в материале.

Заражение образцов, помещенных в стерильные чашки Петри, осуществляли путем равномерного нанесения приготовленной взвеси спор грибов на их поверхность. Открытые чашки Петри с образцами выдерживали в течение 28 суток, после чего проводили учет содержания и состава микроорганизмов на опытных образцах в соответствии с шестибальной шкалой (ГОСТ 9.049-91), приведенной в табл. 1.

² ГОСТ Р 54586-2011 (ISO 15184:1998). Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по карандашу. М.: Стандартинформ; 2012. [GOST P 54586-2011 (ISO 15184:1998). Paints and varnishes. Determination of film hardness by pencil test. Moscow: Standartinform; 2012.]

³ ГОСТ 9.049-91 (метод 1). Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Издательство стандартов; 1992. [GOST 9.049-91 (Method 1). Unified system of corrosion and ageing protection. Polymer materials and their components. Methods of laboratory tests for mould resistance. Moscow: Izd. Standartov; 1992.]

Таблица 1. Шкала роста грибов в баллах
Table 1. Scale of fungi growth in scores

Балл Score	Характеристика балла Score characteristic
0	При осмотре под микроскопом рост плесневых грибов не виден Mold growth is not visible when viewed under a microscope
1	При осмотре под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий в виде неветвящихся гиф When viewed under a microscope, germinated spores and slightly developed mycelium in the form of unbranched hyphae are visible
2	При осмотре под микроскопом виден мицелий в виде ветвящихся гиф, возможно спороношение When viewed under a microscope, mycelium is visible in the form of branching hyphae, sporulation is possible
3	При осмотре невооруженным глазом рост грибов едва виден, но отчетливо виден под микроскопом When viewed with the naked eye, fungal growth is barely visible, but clearly visible under a microscope
4	При осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности When viewed with the naked eye, the growth of fungi is clearly visible, covering less than 25% of the tested surface
5	При осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности When viewed with the naked eye, the growth of fungi is clearly visible, covering more than 25% of the tested surface

Методы синтеза

Ацилирование ВБХ проводили по методике, аналогичной описанной в работах [12, 19]. В колбу последовательно загружали ДМСО (85 мл), ВБХ (34 мл, 0.24 моля), ацетат калия (27 г, 0.28 моля) и перемешивали при 40 °С в течение 48 ч. Затем отфильтрованный от ацетата и хлорида калия раствор вылили в 300 мл воды и из этой смеси экстрагировали ВБА этилацетатом. Экстракт промыли 3% водным раствором бикарбоната натрия и сушили над сульфатом натрия. После удаления при пониженном давлении этилацетата получили маслянистый продукт коричневого цвета. Этот продукт разбавляли гексаном и на фильтре удаляли, выделившийся из него осадок 4-трет-бутилпирокатехина. Получившийся ВБА отделили от непрореагировавшего ВБХ на хроматографической колонке (силикагель, смесь гексан–этил-ацетат 5:1). Гексан и этилацетат удалили на роторном испарителе. Выход ВБА составил 65%. Отсутствие в продукте ВБХ подтверждено элементным анализом, тонкослойной хроматографией и ИК-спектроскопией. В ИК-спектре отсутствуют полосы валентных колебаний C–Cl связи при $\nu = 683 \text{ см}^{-1}$ и веерных деформационных колебаний $-\text{CH}_2\text{Cl}$ группы $\delta = 1266 \text{ см}^{-1}$. В свою очередь, появление в ИК-спектре продукта валентных колебаний сложноэфирной группы $\nu = 1745 \text{ см}^{-1}$ подтверждает наличие ацетатных групп в продуктах реакции.

Полимеризацию ВБА и его сополимеризацию со стиролом проводили в бензоле в ампулах,

продутых азотом, при 70 °С при суммарной концентрации мономеров 1.75 моль/л. В качестве инициатора использовали ДАК (3.00 моль % по отношению к суммарной концентрации мономеров). По окончании сополимеризации полимеры из раствора осаждали изопропиловым спиртом, переосаждали из раствора в бензоле также изопропиловым спиртом. Полученные полимеры белого цвета сушили в вакууме при 50 °С до постоянной массы.

Омыление полученных сополимеров ВБА со стиролом и поливинилбензилацетатом (ПВБА) проводили гидроокисью натрия в смеси 1,4-диоксана с водой (2:1 по объему) при 80 °С в течение 20 ч при перемешивании раствора магнитной мешалкой. По окончании процесса полимеры осаждали из раствора слабым раствором соляной кислоты, многократно промывали этим раствором, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Константы сополимеризации стирола и ВБА рассчитаны методом Файнемана-Росса по составам сополимеров, определенным методом ^1H ЯМР-спектроскопии при низкой (до 10%) конверсии мономеров.

В ^1H ЯМР-спектре сигналы протонсодержащих групп ПВБА (рис. 1) представляют уширенные сигналы, характерные для полимеров. Сигналы метиленовых (CH_2) и метиновых (CH) групп основной цепи макромолекулы проявляются в области $\delta = 1.58\text{--}2.04$ м.д. В эту же область попадают сигналы CH_3 ацетатной

группы $\delta = 1.87$ м.д., что позволяет определить соотношение фенильных и фенилацетатных звеньев в сополимере методом ^1H ЯМР. Сигналы $-\text{CH}_2-$ группы бензилацетатного фрагмента существенно смещены в область слабого поля и проявляются при $\delta = 5.1$ м.д. Дополнительно проверку соотношения звеньев в сополимере проводили при анализе материального баланса по сигналам протонов ароматического кольца в области $\delta = 6.71\text{--}7.57$ м.д.

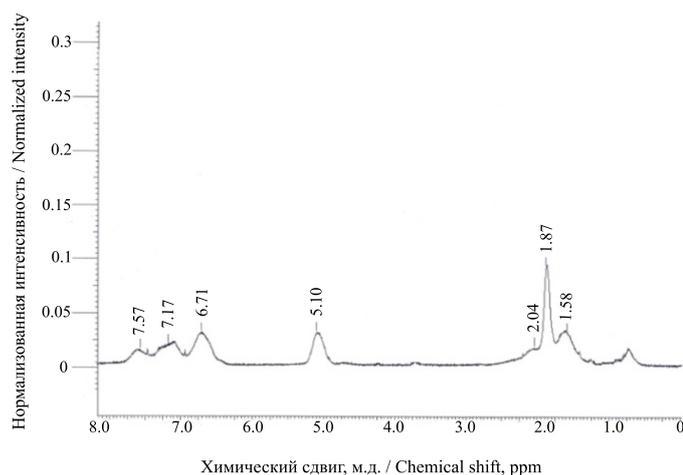


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр ПВБА в C_6D_6 .
Fig. 1. ^1H NMR spectrum of PVBAc in C_6D_6 .

Найденные величины констант сополимеризации: $r_1 = 0.9$ и $r_2 = 1.0$ близки к ранее определенным методом Келена-Тьюдоша величинам этих констант [17]: $r_1 = 0.78$ и $r_2 = 1.33$. В этой работе полимеризацию проводили в толуоле при 60°C .

Близкая реакционная способность этих мономеров в принятых в настоящей работе условиях сополимеризации позволила синтезировать сополимеры, макромолекулы которых мало различаются по составу независимо от степени конверсии мономеров. Эти сополимеры растворяются в таких же растворителях, что и полистирол, в бензоле, толуоле, 1,4-диоксане, тетрагидрофуране, хлороформе, ацетоне, *N,N*-диметилформамиде (ДМФА), и не растворяются в низших спиртах и воде. В отличие от полистирола, сополимеры, содержащие от 28 до 84 моль-звено % звеньев ВБА растворяются в ДМСО.

ИК-спектроскопия ПВБА и сополимеров ВБА со стиролом различного состава подтвердила данные, полученные при анализе методом ^1H ЯМР-спектроскопии.

Анализ ИК-спектров этих полимеров показал, что положение полосы валентных колебаний карбонильной группы $\nu(\text{C}=\text{O})$ в звеньях ВБА изменяется в зависимости от содержания этих звеньев в сополимере. Так, в ИК-спектрах ПВБА и сополимере, содержащем 84 моль-звено % звеньев ВБА,

имеется одна полоса 1737 cm^{-1} (рис. 2а и 2b). При уменьшении содержания звеньев ВБА в сополимере до 52 моль-звено % эта полоса расщепляется на две полосы с максимумами 1746 и 1728 cm^{-1} (рис. 2с).

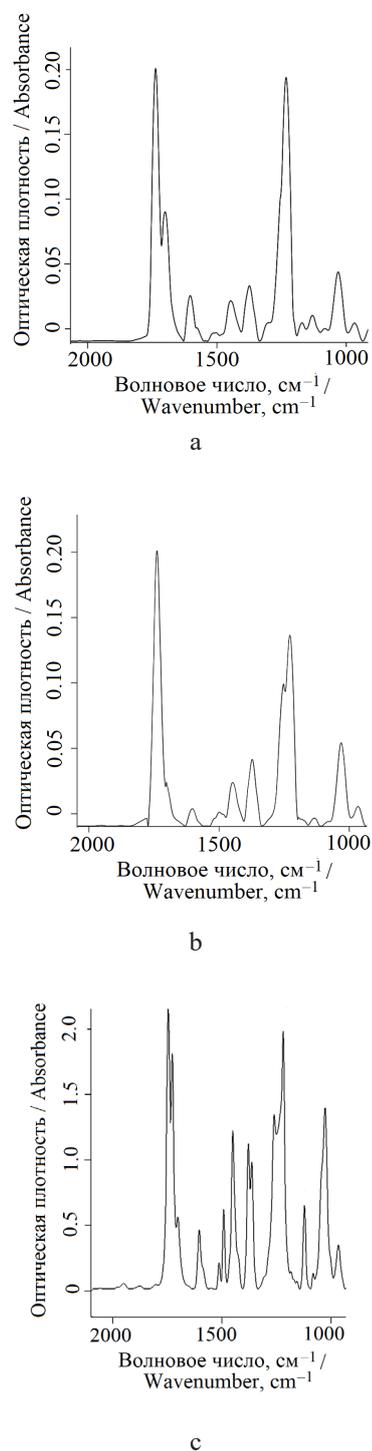


Рис. 2. ИК-спектр ПВБА (а) и сополимеров стирола с ВБА, содержащих 84 моль-звено % (b) и 52 моль-звено % (c) звеньев ВБА.
Fig. 2. IR spectrum of (a) PVBAc, (b) styrene copolymers with VBAc containing 84 mol % and (c) 52 mol % of VBAc units.

Также изменяется положение полосы валентных колебаний эфирной группы. В ПВБА и сополимере, содержащем 84 моль-звено % звеньев ВБА, эта полоса имеет максимум 1031 см^{-1} (рис. 2а и 2б). В ИК-спектре же сополимера, содержащего 52 моль-звено % звеньев ВБА, этот максимум сдвигается до 1027 см^{-1} (рис. 2с).

Возможно, этот сдвиг и расщепление полосы колебаний карбонильной группы связаны с изменением конформации макромолекулы, вызванной изменением в ней баланса гидрофобных (стирольных) и гидрофильных (ВБА) звеньев.

Как описано в экспериментальной части, омыление сложноэфирных групп в синтезированных сополимерах ВБА со стиролом и ПВБА проводили гидроокисью натрия в растворе смеси 1,4-диоксан/вода при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 ч при значительном избытке щелочи по отношению к количеству ацетатных групп. В табл. 2 приведены соотношения концентраций сополимеров и раствора щелочи и выходы полученных омыленных сополимеров.

Растворимость омыленных сополимеров в растворителях различной природы зависит от их состава (табл. 3). Они не растворяются в воде и растворяются в таких высокополярных органических растворителях, как ДМФА и ДМСО. Омыленные сополимеры, содержащие менее 60 моль-звено % звеньев стирола, не растворяются в бензоле и толуоле. Все неомыленные сополимеры не растворяются в низших спиртах. Напротив, сополимеры с высоким содержанием звеньев ВБА (более 62 моль-звено %) после омыления приобретают в них растворимость.

В ^1H ЯМР-спектрах в ДМСО- d_6 (рис. 3) полученных омыленных сополимеров положение сигналов метиленовых (CH_2) и метиновых (CH) групп основной цепи макромолекулы мало изменилось по сравнению с неомыленными образцами и проявилось в

области $\delta = 1.42\text{--}2.04$ м.д., а химические сдвиги протонов фенильных групп – в области $\delta = 6.54\text{--}7.56$ м.д. Наибольшее изменение наблюдалось для сигнала $-\text{CH}_2-$ группы бензилацетатного фрагмента, химический сдвиг которого сместился от 5.1 до 4.40 м.д. за счет меньшей полярности гидроксильной группы по сравнению с ацетатной группой.

ИК-спектры омыленных сополимеров подтвердили данные ^1H ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах омыленных сополимеров (рис. 4), по сравнению с рассмотренными спектрами неомыленных сополимеров (рис. 2), видна широкая полоса валентных колебаний $3442\text{--}3355\text{ см}^{-1}$ и полоса плоскостных деформационных колебаний $1374\text{--}1368\text{ см}^{-1}$ гидроксильной группы бензилового спирта. Также в спектре появилась полоса 1122 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $\text{C}\text{--}\text{O}$ в спиртах, в то же время практически исчезли полосы $1746\text{--}1728\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям карбонильной группы. Это говорит о высокой степени омыления во всех полученных сополимерах и низкой концентрации в них остаточных ацетатных групп.

Появление в спектрах омыленных сополимеров полосы с максимумом $\sim 1700\text{--}1691\text{ см}^{-1}$, позволяет предположить наличие межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи между карбонильной группой неомыленных звеньев цепи с гидроксильной группой звеньев ВБА. Такой низкочастотный сдвиг полосы карбонильной группы наблюдал Moskala [20] в ИК-спектрах смеси поливинилфенола (ПВФ) с поливинилацетатом (ПВА). Полоса валентных колебаний карбонильной группы ПВА имеет максимум 1739 см^{-1} . При смешивании ПВА с ПВФ наблюдается сдвиг этой полосы до 1714 см^{-1} . Интенсивность этой полосы возрастает при увеличении содержания ПВФ. Эта полоса относится к

Таблица 2. Условия омыления ПВБА и сополимеров ВБА со стиролом и выходы омыленных сополимеров

Table 2. Conditions for the saponification of PVBAc and VBAc copolymers with styrene and the yields of saponified copolymers

Состав сополимера, моль-звено % Copolymers' composition, mol % of units		Количество звеньев ВБА, ммоль-звено Number of VBAc units, mmol	Количество NaOH, ммоль NaOH quantity, mmol	[NaOH]/[ВБА], ммоль/ммоль-звено [NaOH]/[VBAc], mmol/mmol of units	Объем H ₂ O, мл H ₂ O volume, mL	Объем 1,4-диоксана, мл 1,4-Dioxane volume, mL	Выход Yield, %
Стирол Styrene	ВБА VBAc						
82	18	1.5	15.1	10.1	9.3	18.6	81
60	40	3.0	30.0	10.0	60.0	120.0	52
48	52	2.4	24.3	10.1	5.5	11.0	79
38	62	4.2	20.9	4.9	8.3	16.6	80
16	84	5.2	25.8	5.0	8.3	16.6	99
0	100	1.1	5.6	5.1	1.7	3.4	49

Таблица 3. Растворимость сополимеров стирола с ВБА и сополимеров стирола с ВБС в растворителях различной природы («+» – растворим, «-» – нерастворим)
 Table 3. Solubility of styrene copolymers with VBAc and with VBA in solvents of various nature («+» is soluble, «-» is insoluble)

Форма сополимера Copolymer form	Состав сополимера, моль-звено % Copolymer composition, mol % of units			Растворители Solvents											
	Стирол / Styrene	ВБА / VBAc	ВБС / VBA	1,4-Диоксан / 1,4-Dioxane	Бензол / Benzene	Толуол / Toluene	Хлороформ / Chloroform	Тетрагидрофуран / Tetrahydrofuran	Изопропанол / Isopropanol	Ацетон / Acetone	Этанол / Ethanol	Метанол / Methanol	ДМФА / DMFA	ДМСО / DMSO	Вода / Water
-	100	0	0	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-
Ацетатная Acetate	82	18	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-
Омыленная Saponified		2	16	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-
Ацетатная Acetate	60	40	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-
Омыленная Saponified		2	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
Ацетатная Acetate	48	52	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-
Омыленная Saponified		7	45	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+	-
Ацетатная Acetate	38	62	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-
Омыленная Saponified		3	59	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Ацетатная Acetate	16	84	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-
Омыленная Saponified		3	81	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-
Ацетатная Acetate	0	100	-	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-
Омыленная Saponified		3	97	+	-	-	-	+	-	-	+	+	+	+	-
Диэлектрическая проницаемость, ε Dielectric constant, ε				2.2	2.3	2.4	4.7	7.6	18.3	20.9	24.3	32.6	36.7	45.0	81.0

валентным колебаниям карбонильной группы, связанной водородной связью с гидроксильной группой фенола.

Сравнение ИК-спектров омыленных сополимеров показало, что при увеличении содержания в сополимере омыленных звеньев максимум полосы валентных колебаний –ОН группы в области $\nu = 3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ сдвигается в сторону меньших частот (рис. 5), что указывает на образование более прочных водородных

связей с участием гидроксильных групп, а уменьшение ширины этой полосы на ее полувысоте свидетельствует об увеличении скорости обмена между свободными и ассоциированными гидроксильными группами.

В ИК-спектрах омыленных сополимеров с низким (16 моль-звено %) содержанием звеньев ВБС имеется полоса 3583 см^{-1} (рис. 6), относящаяся к колебаниям в свободных, не связанных водородными связями –ОН группах. Эта полоса исчезает в

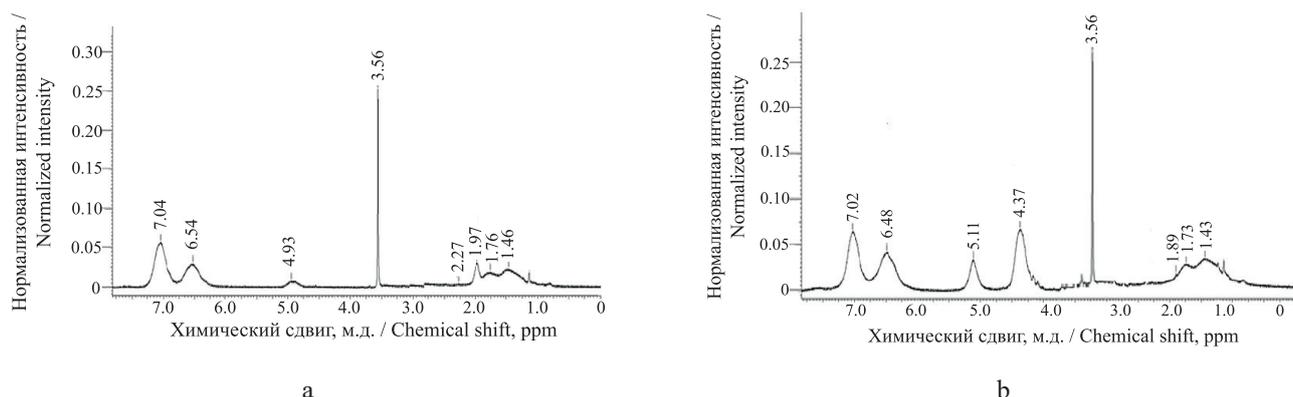


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр в ДМСО- d_6 сополимера стирола (82 моль-звено %) с ВБА (2 моль-звено %) и ВБС (16 моль-звено %) (а) и сополимера ВБА (3 моль-звено %) с ВБС (97 моль-звено %) (б).

Fig. 3. ^1H NMR spectra of dissolved in DMSO- d_6 (a) styrene copolymers (82 mol %) containing VBAC (2 mol %) and VBA (16 mol %) units and (b) VBAC copolymers (3 mol %) containing VBA (97 mol %) units.

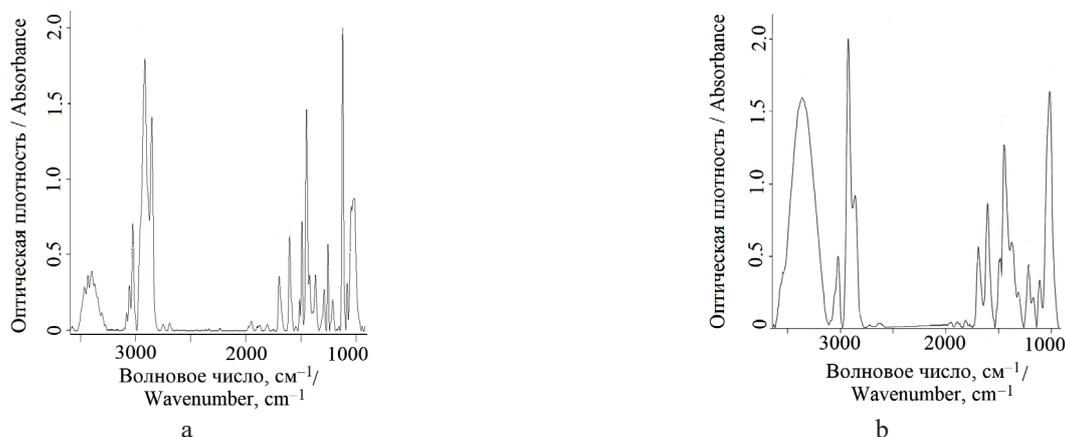


Рис. 4. ИК-спектр сополимера стирола (48 моль-звено %) с ВБА (7 моль-звено %) и ВБС (45 моль-звено %) (а) и сополимера стирола (16 моль-звено %) с ВБА (3 моль-звено %) и ВБС (81 моль-звено %) (б).

Fig. 4. IR spectra of (a) styrene copolymers (48 mol %) containing VBAC (7 mol %) and VBA (45 mol %) units and (b) styrene copolymers (16 mol %) containing VBAC (3 mol %) and VBA (81 mol %) units.

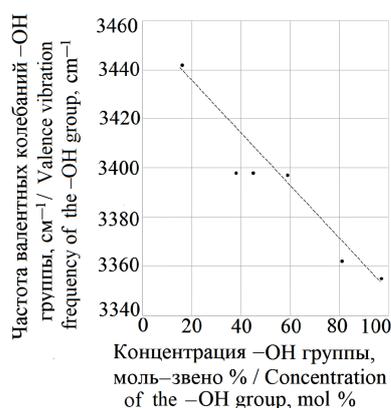


Рис. 5. Зависимость максимума полосы 3442–3355 cm^{-1} в ИК-спектрах омыленных сополимеров ВБА со стиролом от содержания в них звеньев ВБС.

Fig. 5. Dependence of the maximum of the 3442–3355 cm^{-1} band in the IR spectra of saponified VBAC copolymers with styrene on the content of VBA units in them.

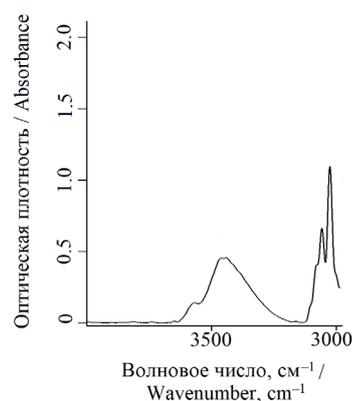


Рис. 6. ИК-спектр сополимера стирола (82 моль-звено %) с ВБА (2 моль-звено %) и ВБС (16 моль-звено %).

Fig. 6. IR spectrum of the styrene copolymers (82 mol %) containing VBAC (2 mol %) and VBA (16 mol %) units.

спектрах сополимеров с высоким (81 моль-звено %) содержанием этих звеньев (рис. 4b).

Образование водородных связей между гидроксильной и карбонильной группами в этих сополимерах подтверждает ИК-спектр смеси омыленного (60%) и неомыленного (40%) сополимеров с низким (16 моль-звено %) содержанием звеньев стирола (рис. 7). По сравнению со спектром омыленного сополимера в спектре смеси максимум полосы валентных колебаний –ОН группы сильно сдвинут в низкочастотную область: с 3442 см⁻¹ в спектре омыленного сополимера до 3387 см⁻¹ в спектре смеси полимеров.

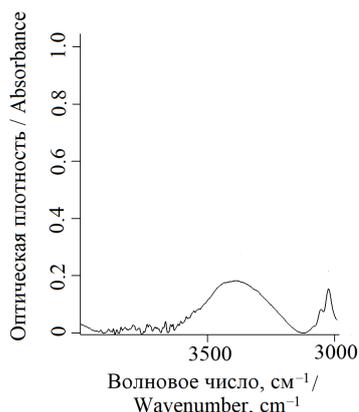
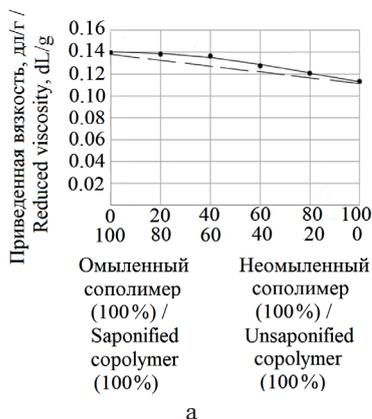


Рис. 7. ИК-спектр смеси омыленного (60%) и неомыленного (40%) сополимеров ВБА, содержащих 16 моль-звено % звеньев стирола.

Fig. 7. IR spectrum of the mixture of saponified (60%) and unsaponified (40%) VBAc copolymers containing 16 mol % of styrene units.

Аналогичный низкочастотный сдвиг этой полосы наблюдается в ИК-спектре смеси омыленного сополимера с ПВА (рис. 8). Эти выводы согласуются с результатами исследования [20] меж- и внутримолекулярного взаимодействия в смеси ПВФ–ПВА.



а

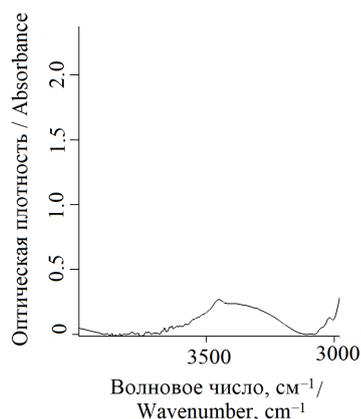


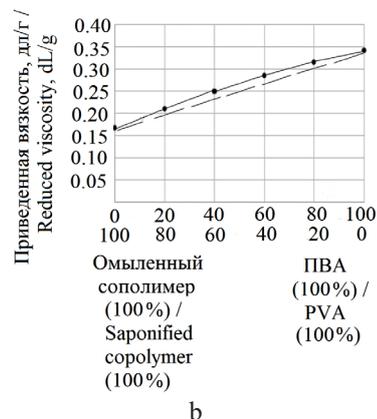
Рис. 8. ИК-спектр смеси омыленного сополимера ВБА, содержащего 16 моль-звено % звеньев стирола (40%) с ПВА (60%).

Fig. 8. IR spectrum of the mixture of saponified VBAc copolymers containing 16 mol % of styrene (40%) with PVA (60%) units.

Вывод об образовании межмолекулярных водородных связей подтверждает вискозиметрия растворов смесей сополимеров до и после омыления и зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов сополимеров с высоким содержанием звеньев ВВС.

На рис. 9 показана зависимость приведенной вязкости растворов смесей омыленного и неомыленного сополимеров (содержащих 16 моль-звено % звеньев стирола) от состава этих смесей и аналогичная зависимость для смесей того же омыленного сополимера с ПВА. Отклонение этих графиков от аддитивности в сторону увеличения однозначно указывает на образование межмолекулярных связей в растворах смесей этих полимеров.

Вискозиметрия растворов омыленных сополимеров в растворителях различной природы также



б

Рис. 9. Зависимость приведенной вязкости растворов от состава смесей омыленного и неомыленного сополимеров, содержащих 16 моль-звено % звеньев стирола (а), и смесей омыленного сополимера, содержащего 16 моль-звено % звеньев стирола, с ПВА (б). Растворитель – 1,4-диксан, 30 °С. Концентрация смеси полимеров, г/дл: 1 (а) и 2 (б).

Fig. 9. Dependence of the reduced viscosity of the solutions on the composition of (a) saponified and unsaponified copolymer mixtures containing 16 mol % of styrene units, and (b) saponified copolymer mixtures containing 16 mol % of styrene units with PVA. The solvent is 1,4-dioxane, 30 °C. The concentration of the polymer mixture, g/dL: (a) 1 and (b) 2.

указывает на образование в них межмолекулярных водородных связей (рис. 10). Зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов полистирола и сополимеров с высоким содержанием звеньев стирола в бензоле линейны (рис. 10а). В неполярном растворителе, каким является бензол, макромолекулы сополимеров имеют конформацию, при которой звенья ВБС находятся внутри клубка макромолекулы. Также линейны эти зависимости для растворов полистирола и сополимера с высоким (48 моль-звено %) содержанием звеньев стирола в 1,4-диоксане (рис. 10b). Однако для растворов сополимеров с низким (16 моль-звено %) содержанием звеньев стирола и сополимера, не содержащего звенья стирола, как видно на этом рисунке, эти зависимости нелинейны. Наблюдается увеличение приведенной вязкости, связанное с образованием межмолекулярных водородных связей. Аналогичный вид имеют эти зависимости для растворов сополимеров с высоким содержанием звеньев ВБС в изопропанол (рис. 10с).

Таким образом, в сополимерах ВБС реализуются водородные связи как между гидроксильными, так и гидроксильными и карбонильными группами. Концентрация этих связей зависит от состава сопо-

лимера и может регулироваться природой растворителя, из которого формируются пленки этих сополимеров.

Из растворов сополимеров ВБС со стиролом формируются гладкие жесткие прозрачные бесцветные пленочные покрытия с высокой адгезией к поверхностям металлов и силикатного стекла.

В табл. 4 видно, что краевые углы смачивания этих пленок, характеризующие гидрофобность их поверхности, как и следовало ожидать, уменьшаются с увеличением концентрации в полимерах звеньев ВБС. Из данных этой таблицы видно, что смачиваемость этих пленок зависит от природы растворителя, из раствора в котором сформировали пленки. Краевой угол смачивания пленок с высоким содержанием гидрофильных звеньев ВБС и низким (16 моль-звено %) содержанием звеньев стирола выше при формировании пленок из раствора в 1,4-диоксане ($\epsilon = 2.2$), чем при формировании из растворов в более полярном растворителе – изопропиловом спирте ($\epsilon = 18.3$). Такое изменение краевого угла смачивания связано с зависимостью конформации макромолекулы от природы растворителя, что приводит к изменению концентрации гидрофильных групп ВБС на поверхности клубка

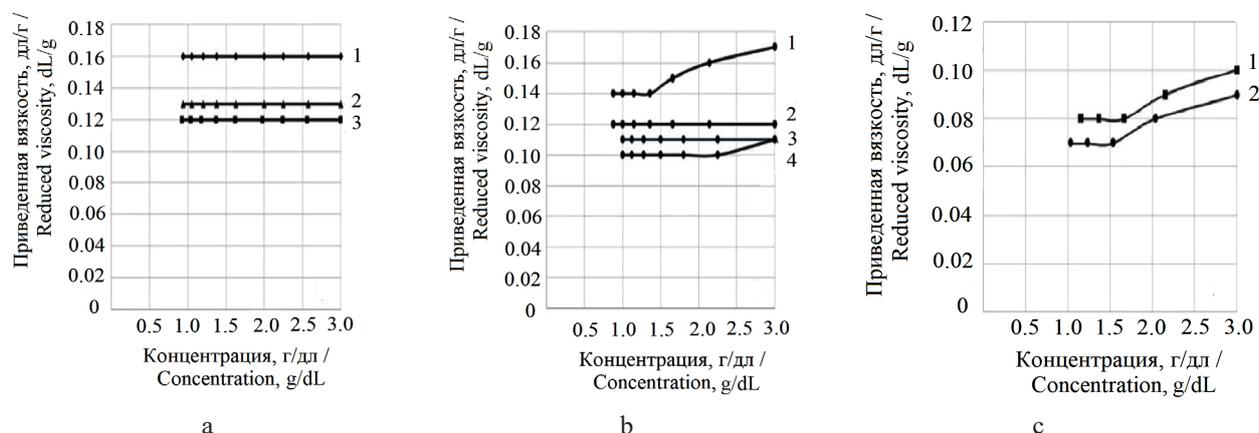


Рис. 10. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов сополимеров стирола с ВБС при 30 °С в бензоле (а), 1,4-диоксане (b) и изопропанол (с).

- а: 1 – полистирол, 2 – сополимер стирола (48 моль-звено %) с ВБА (7 моль-звено %) и ВБС (45 моль-звено %), 3 – сополимер стирола (82 моль-звено %) с ВБА (2 моль-звено %) и ВБС (16 моль-звено %).
 б: 1 – сополимер ВБА (3 моль-звено %) с ВБС (97 моль-звено %), 2 – сополимер стирола (48 моль-звено %) с ВБА (7 моль-звено %) и ВБС (45 моль-звено %), 3 – полистирол, 4 – сополимер стирола (16 моль-звено %) с ВБА (3 моль-звено %) и ВБС (81 моль-звено %).
 с: 1 – сополимер стирола (16 моль-звено %) с ВБА (3 моль-звено %) и ВБС (81 моль-звено %), 2 – сополимер стирола (38 моль-звено %) с ВБА (3 моль-звено %) и ВБС (59 моль-звено %).

Fig. 10. Dependence of the reduced viscosity on the concentration of solutions of styrene copolymer with VBA at 30°C in (a) benzene, (b) 1,4-dioxane, and (c) isopropanol.

- (a): 1–polystyrene; 2–styrene copolymer (48 mol %) with VBAc (7 mol %) and VBA (45 mol %); 3–styrene copolymer (82 mol %) with VBAc (2 mol %) and VBA (16 mol %) units.
 (b): 1–VBAc copolymer (3 mol %) with VBA (97 mol %); 2–styrene copolymer (48 mol %) with VBAc (7 mol %) and VBA (45 mol %); 3–polystyrene; 4–styrene copolymer (16 mol %) with VBAc (3 mol %) and VBA (81 mol %) units.
 (c): 1–styrene copolymer (16 mol %) with VBAc (3 mol %) and VBA (81 mol %); 2–styrene copolymer (38 mol %) with VBAc (3 mol %) and VBA (59 mol %) units.

макромолекулы: более высокой их концентрации при формировании пленок из раствора в изопропиловом спирте.

Безусловно, такое изменение конформации макромолекул отражается и на твердости сформированных пленок. Из этой же таблицы видно, что пленка, сформированная из раствора в изопропанолу имеет меньшую твердость, чем пленка, сформированная из раствора в 1,4-диоксане. Как и следовало ожидать, для пленок, сформированных из одного и того же растворителя (1,4-диоксана), наибольшую твердость имеет пленка из полистирола. При увеличении в полимере концентрации звеньев ВБС твердость снижается.

В табл. 5 приведены результаты микробиологических испытаний омыленных сополимеров ВБА со стиролом. Видно, что полистирол имеет низкую фунгицидную активность (рост грибов 3 балла). Введение в состав макромолекулы даже небольшой концентрации звеньев ВБС (16 моль-звено %) приводит к увеличению биоцидной активности сополимера. Дальнейшее увеличение концентрации в

сополимере звеньев ВБС (45 моль-звено % и более) приводит к полному подавлению роста микроорганизмов.

Таким образом, сополимеры ВБС со стиролом являются эффективными биоцидами, подавляющими рост плесневых грибов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что сополимеризацией ВБА с последующим омылением сложноэфирных групп в этих сополимерах получают растворимые сополимеры ВБС в широком диапазоне составов. Омыление проходит количественно в мягких условиях. ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопией установлена структура сополимеров стирола с ВБА и этих сополимеров после омыления сложноэфирных групп звеньев ВБА с образованием звеньев ВБС.

ИК-спектроскопией сополимеров и вискозиметрией растворов смесей омыленного и неомыленного сополимеров, растворов смесей омыленного сополимера с ПВА и вискозиметрией омыленных

Таблица 4. Краевые углы смачивания и твердость пленок омыленных сополимеров ВБА со стиролом
Table 4. Contact angles and the hardness of saponified VBA с copolymers' films with styrene

Содержание звеньев стирола в сополимере, моль-звено % Content of styrene units in the copolymer, mol %	Растворитель Solvent	Краевой угол смачивания, градус Contact angle of wetting, degree	Твердость Hardness
100	1,4-диоксан 1,4-dioxane	90	H
82		85	
48		80	
38		77	HB
16			
0			
16	Изопропанол Isopropanol	62	B

Таблица 5. Рост грибов в баллах на пленочных покрытиях сополимеров стирола с ВБС различного состава
Table 5. Fungi growth on film coatings of the styrene copolymers with VBA of various compositions, in scores

Сополимер стирола с ВБА и ВБС, моль-звено % Styrene copolymers with VBAc and VBA units, mol %			Рост грибов, балл Fungi growth, scores
Стирол Styrene	ВБА VBAc	ВБС VBA	
100	0	0	3
82	2	16	1
48	7	45	0
38	3	59	
16	3	81	
0	3	97	

сополимеров в растворителях различной природы, показано что гидроксильные группы в этих омыленных полимерах образуют меж- и внутримолекулярные водородные связи при взаимодействии друг с другом и карбонильными группами сложноэфирных групп непрореагировавших звеньев ВБА.

Показано, что все омыленные сополимеры образуют гладкие прозрачные пленочные покрытия на металлах и силикатном стекле. Краевой угол смачивания этих пленок, как и твердость, уменьшается с увеличением концентрации в сополимере звеньев ВБС и зависят от полярности растворителя, из раствора в котором сформированы пленки. Эти покрытия имеют высокую биоцидную активность по отношению к плесневым грибам.

Вклад авторов

М.В. Гусаров – разработка и проведение экспериментов, обсуждение результатов;

А.В. Крылов – исследования методом ЯМР-спектроскопии, обработка данных;

Е.А. Дешева – оценка микробиологических свойств соединений по ГОСТ 9.049-91;

В.А. Тверской – разработка концепции исследования, консультация при проведении отдельных этапов исследований, обработка данных.

Authors' contribution

M. V. Gusarov – design and conducting the experiments, discussion of the results;

A. V. Krylov – NMR spectrometry studies, data processing;

E. A. Deshevaya – evaluation of the microbiological properties of compounds according to GOST 9.049-91;

V. A. Tverskoy – development of a research concept, consultation during individual stages of the research, data processing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. *Антимикробные полимеры*. СПб.: Гиппократ; 1993. 264 с. ISBN 5-8232-0116-8
2. Timofeeva L., Kleshcheva N. Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011;89(3):475–492. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2920-9>
3. Tashiro T. Antibacterial and Bacterium Absorbing Macromolecules. *Macromol. Mater. Eng.* 2001;286(2):63–87. [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1439-2054\(20010201\)286:2%3C63::AID-MAME63%3E3.0.CO;2-H](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1439-2054(20010201)286:2%3C63::AID-MAME63%3E3.0.CO;2-H)
4. Kenawy E.-R., Worley S.D., Broughton R. The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review. *Biomacromolecules.* 2007;8(5):1359–1384. <https://doi.org/10.1021/bm061150q>
5. Gilbert P., Moore L.E. Cationic Antiseptics: Diversity of Action under a Common Epithet. *J. Appl. Microbiol.* 2005;99(4):703–715. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2005.02664.x>
6. Kaur R., Liu S. Antibacterial surface design-Contact kill. *Prog. Surf. Sci.* 2016;91(3):136–153. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.09.001>
7. Siedenbiedel F., Tiller J.C. Antimicrobial Polymers in Solution and on Surfaces: Overview and Functional Principles. *Polymers.* 2012;4(1):46–71. <https://doi.org/10.3390/polym4010046>
8. Tiller J.C. Antimicrobial Surfaces. In: Börner H., Lutz J.F. (Eds.). *Bioactive Surfaces. Advances in Polymer Science.* 2011;240:193–217. https://doi.org/10.1007/12_2010_101
9. Chen A., Peng H., Blakey I., Whittaker A.K. Biocidal Polymers: A mechanistic overview. *Polym. Rev.* 2017;57(2):276–310. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1223131>

REFERENCES

1. Afinogenov G.E., Panarin E.F. *Antimikrobnye polimery (Antimicrobial polymers)*. St. Peterburg: Gippokrat; 1993. 264 p. (in Russ.). ISBN 5-8232-0116-8
2. Timofeeva L., Kleshcheva N. Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011;89(3):475–492. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2920-9>
3. Tashiro T. Antibacterial and Bacterium Absorbing Macromolecules. *Macromol. Mater. Eng.* 2001;286(2):63–87. [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1439-2054\(20010201\)286:2%3C63::AID-MAME63%3E3.0.CO;2-H](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1439-2054(20010201)286:2%3C63::AID-MAME63%3E3.0.CO;2-H)
4. Kenawy E.-R., Worley S.D., Broughton R. The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review. *Biomacromolecules.* 2007;8(5):1359–1384. <https://doi.org/10.1021/bm061150q>
5. Gilbert P., Moore L.E. Cationic Antiseptics: Diversity of Action under a Common Epithet. *J. Appl. Microbiol.* 2005;99(4):703–715. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2005.02664.x>
6. Kaur R., Liu S. Antibacterial surface design-Contact kill. *Prog. Surf. Sci.* 2016;91(3):136–153. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.09.001>
7. Siedenbiedel F., Tiller J.C. Antimicrobial Polymers in Solution and on Surfaces: Overview and Functional Principles. *Polymers.* 2012;4(1):46–71. <https://doi.org/10.3390/polym4010046>
8. Tiller J.C. Antimicrobial Surfaces. In: Börner H., Lutz J.F. (Eds.). *Bioactive Surfaces. Advances in Polymer Science.* 2011;240:193–217. https://doi.org/10.1007/12_2010_101
9. Chen A., Peng H., Blakey I., Whittaker A.K. Biocidal Polymers: A mechanistic overview. *Polym. Rev.* 2017;57(2):276–310. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1223131>

10. Kenawy E.-R., Abdel-Hay F., El-Newehy M., El-Zaher E.H.F.A., Ibrahim E.M.A.-E. Novel biocidal polymers based on branched and linear poly(hydroxystyrene). *Int. J. Polym. Mater.* 2016;65(14):712–719. <https://doi.org/10.1080/00914037.2016.1163563>
11. McDonnel G., Russell A.D. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance. *Clin. Microbiol. Rev.* 1999;12(1):147–179. <https://doi.org/10.1128/CMR.12.1.147>
12. Bamford C.H., Lindsay H. Introduction of hydroxymethyl groups into polystyrene and styrene. *Polymer.* 1973;14(7):330–332. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90128-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90128-6)
13. Stamberg J., Wichterle O., Duskocilova D. Comment on the paper “Introduction of hydroxymethyl groups into polystyrene and styrene” by Bamford C.H., Lindsay H. *Polymer.* 1973;14:330–332. *Polymer.* 1974;15(5):323–324. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(74\)90131-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(74)90131-1)
14. Дьякова М.Г., Скрылевская Н.М., Дешевая Е.А., Кравченко В.В., Щевлякова Н.В., Новикова Н.Д., Тверской В.А. Химическая модификация полимеров 4-винилбензилхлорида и антимикробные свойства образующихся гидроксилсодержащих полимеров. *Тонкие химические технологии.* 2012;7(2):65–69
15. Nishikubo T., Iizawa T., Kobayashi K., Okawara M. Alkylation reaction of poly(chloromethylstyrene) with malononitrile and diethyl methylmalonate using phase transfer catalysts. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 1981;2(6–7):387–392. <https://doi.org/10.1002/marc.1981.030020605>
16. Gibson H.W., Baily F.C. Chemical modification of polymers. II. Reaction of poly(vinylbenzyl chloride) and phenols. *J. Polym. Chem. Ed.* 1974;12(9):2141–2143. <https://doi.org/10.1002/pol.1974.170120933>
17. Beihoffer T.W., Glass J.E. The introduction of hydroxyl functionality into polymers: the synthesis, polymerization and hydrolysis of vinylbenzyl acetate. *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* 1988;26(2):343–353. <https://doi.org/10.1002/pola.1988.080260201>
18. Яковлев А.Д. *Химия и технология лакокрасочных покрытий*: Учебник для вузов. СПб.: ХИМИЗДАТ; 2008. 448 с. ISBN 978-5-93808-160-4
19. Mitsumori T., Craig I.M., Martini I.B., Schwartz B.J., Wudl F. Synthesis and Color Tuning Properties of Blue Highly Fluorescent Vinyl Polymers Containing a Pendant Pyrrolopyridazine. *Macromolecules.* 2005;38(11):4698–4704. <https://doi.org/10.1021/ma048091y>
20. Moskala E.J., Howe S.E., Painter P.C., Coleman M.M. On the Role of Intermolecular Hydrogen Bonding in Miscible Polymer Blends. *Macromolecules.* 1984;17(9):1671–1678. <https://doi.org/10.1021/ma00139a006>
10. Kenawy E.-R., Abdel-Hay F., El-Newehy M., El-Zaher E.H.F.A., Ibrahim E.M.A.-E. Novel biocidal polymers based on branched and linear poly(hydroxystyrene). *Int. J. Polym. Mater.* 2016;65(14):712–719. <https://doi.org/10.1080/00914037.2016.1163563>
11. McDonnel G., Russell A.D. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance. *Clin. Microbiol. Rev.* 1999;12(1):147–179. <https://doi.org/10.1128/CMR.12.1.147>
12. Bamford C.H., Lindsay H. Introduction of hydroxymethyl groups into polystyrene and styrene. *Polymer.* 1973;14(7):330–332. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90128-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90128-6)
13. Stamberg J., Wichterle O., Duskocilova D. Comment on the paper “Introduction of hydroxymethyl groups into polystyrene and styrene” by Bamford C.H., Lindsay H. *Polymer.* 1973;14:330–332. *Polymer.* 1974;15(5):323–324. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(74\)90131-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(74)90131-1)
14. Dyakova M.G., Sklyarevskaya N.M., Deshevaya E.A., Kravchenko V.V., Shevlyakova N.V., Novikova N.D., Tverskoy V.A. Chemical modification of 4-vinylbenzylchloride polymers and antimicrobial properties of produced polymers containing hydroxyl groups. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2012;7(2):65–69 (in Russ.).
15. Nishikubo T., Iizawa T., Kobayashi K., Okawara M. Alkylation reaction of poly(chloromethylstyrene) with malononitrile and diethyl methylmalonate using phase transfer catalysts. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 1981;2(6–7):387–392. <https://doi.org/10.1002/marc.1981.030020605>
16. Gibson H.W., Baily F.C. Chemical modification of polymers. II. Reaction of poly(vinylbenzyl chloride) and phenols. *J. Polym. Chem. Ed.* 1974;12(9):2141–2143. <https://doi.org/10.1002/pol.1974.170120933>
17. Beihoffer T.W., Glass J.E. The introduction of hydroxyl functionality into polymers: the synthesis, polymerization and hydrolysis of vinylbenzyl acetate. *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* 1988;26(2):343–353. <https://doi.org/10.1002/pola.1988.080260201>
18. Yakovlev A.D. *Khimiya i tekhnologiya lakokrasochnykh pokrytii*: Uchebnik dlya vuzov (Chemistry and technology of paint and varnish coatings: Textbook for universities.) St. Petersburg: KHIMIZDAT; 2008. 448 p. (in Russ.). ISBN 978-5-93808-160-4
19. Mitsumori T., Craig I.M., Martini I.B., Schwartz B.J., Wudl F. Synthesis and Color Tuning Properties of Blue Highly Fluorescent Vinyl Polymers Containing a Pendant Pyrrolopyridazine. *Macromolecules.* 2005;38(11):4698–4704. <https://doi.org/10.1021/ma048091y>
20. Moskala E.J., Howe S.E., Painter P.C., Coleman M.M. On the Role of Intermolecular Hydrogen Bonding in Miscible Polymer Blends. *Macromolecules.* 1984;17(9):1671–1678. <https://doi.org/10.1021/ma00139a006>

Об авторах:

Гусаров Максим Витальевич, аспирант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: gusarovmv@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-7334-6227>

Крылов Александр Владимирович, к.х.н., доцент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: allylnmr@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2389-9026>

Дешева Елена Андреевна, к.б.н., ведущий научный сотрудник, Государственный научный центр Российской Федерации Институт медико-биологических проблем Российской академии наук (123007, Россия, Москва, Хорошевское ш., д. 76а). E-mail: deshevaya@imbp.ru. Scopus Author ID 6508235645, <https://orcid.org/0000-0002-7121-9232>

Тверской Владимир Аркадьевич, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: tverskoy@mitht.ru. Scopus Author ID 6604012434, <https://orcid.org/0000-0003-4348-8854>

About the authors:

Maxim V. Gusarov, Postgraduate Student, S.S. Medvedev Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: gusarovmv@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-7334-6227>

Alexander V. Krylov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: allylnmr@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2389-9026>

Elena A. Deshevaya, Cand. Sci. (Biol.), Leading Scientific Researcher, State Research Center of the Russian Federation, Institute of Biomedical Problems, Russian Academy of Sciences (76a, Khoroshevskoe sh., Moscow, 123007, Russia). E-mail: deshevaya@imbp.ru. Scopus Author ID 6508235645, <https://orcid.org/0000-0002-7121-9232>

Vladimir A. Tverskoy, Dr. Sci. (Chem.), Professor, S.S. Medvedev Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: tverskoy@mitht.ru. Scopus Author ID 6604012434, <https://orcid.org/0000-0003-4348-8854>

*Поступила: 30.09.2021; получена после доработки: 04.10.2021; принята к опубликованию: 30.10.2021.
The article was submitted: September 30, 2021; approved after reviewing: October 04, 2021; accepted for publication: October 30, 2021.*

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ
И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS
AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-414-425>



УДК 541.64+57.083.3+535.371+616-097

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Характеризация наночастиц кристаллического кремния,
легированного железом, и их модификация цитрат-анионами
для использования *in vivo***

**К.И. Рожков^{1,@}, Е.Ю. Ягудаева², С.В. Сизова², М.А. Лазов¹, Е.В. Смирнова²,
В.П. Зубов^{1,2}, А.А. Ищенко¹**

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

²Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, Москва, 117997 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: rokirill58@mail.ru

Аннотация

Цели. В работе приводятся данные по разработке и изучению структурных свойств полученных плазмохимическим методом наночастиц кремния $nc\text{-Si}/\text{SiO}_x/\text{Fe}$, легированных железом. Цель работы – исследование свойств наночастиц кремния, легированных железом, комплексом аналитических методов и их стабилизация цитрат-анионами для применения в диагностике методом магнитно-резонансной томографии и лечении онкологических заболеваний.

Методы. Наночастицы кремния, полученные плазмохимическим методом синтеза, были охарактеризованы лазерно-искровым эмиссионным методом, методом атомной эмиссионной спектроскопии, Фурье-ИК-спектроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Гидродинамический диаметр наночастиц оценивали методом динамического светорассеяния. Исследование токсичности наночастиц проводили с помощью колориметрического МТТ теста на метаболическую активность клеток. В исходное сырье при загрузке добавляли элементарное железо с разным атомным соотношением Fe/Si.

Результаты. Было показано, что частица имеет кремниевое ядро с аморфной оксидной оболочкой, представляющей собой оксиды кремния с разной степенью окисления SiO_x ($0 \leq x \leq 2$). Содержание железа в образцах составило от 0.8 до 1.8 ат. %. Были получены и охарактеризованы коллоидные растворы наночастиц, стабилизированные цитрат-анионами. Анализ цитотоксичности модифицированных частиц нанокремния с использованием моноклонизированных клеток эритролейкоза человека K562 показал отсутствие токсичности для клеток в культуре при концентрации частиц до 5 мкг/мл.

Выводы. Полученные модифицированные частицы не обладают токсичностью, поэтому их можно рекомендовать для использования в *in vivo* приложениях для терапии.

Ключевые слова: наночастицы кремния, железо, цитрат-анионы, рентгеновская фотозлектроновая спектроскопия, Фурье-инфракрасная спектроскопия, цитотоксичность

Для цитирования: Рожков К.И., Ягудаева Е.Ю., Сизова С.В., Лазов М.А., Смирнова Е.В., Зубов В.П., Ищенко А.А. Характеризация наночастиц кристаллического кремния, легированного железом, и их модификация цитрат-анионами для использования *in vivo*. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(5):414–425. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-414-425>

RESEARCH ARTICLE

Characterization of iron-doped crystalline silicon nanoparticles and their modification with citrate anions for *in vivo* applications

Kirill I. Rozhkov^{1,*}, Elena Y. Yagudaeva², Svetlana V. Sizova², Michael A. Lazov¹, Evgeniya V. Smirnova², Vitaliy P. Zubov^{1,2}, Anatoliy A. Ischenko¹

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²Shemyakin and Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia

*Corresponding author, e-mail: rokirill58@mail.ru

Abstract

Objectives. This paper presents data on the development and study of the structural properties of iron-doped crystalline silicon (nc-Si/SiO_x/Fe) nanoparticles obtained using the plasma-chemical method for application in magnetic resonance imaging diagnostics and treatment of oncological diseases. This work aimed to use a variety of analytical methods to study the structural properties of nc-Si/SiO_x/Fe and their colloidal stabilization with citrate anions for *in vivo* applications.

Methods. Silicon nanoparticles obtained via the plasma-chemical synthesis method were characterized by laser spark emission spectroscopy, atomic emission spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The hydrodynamic diameter of the nanoparticles was estimated using dynamic light scattering. The toxicity of the nanoparticles was investigated using a colorimetric MTT test for the cell metabolic activity. Elemental iron with different Fe/Si atomic ratios was added to the feedstock during loading.

Results. The particles were shown to have a large silicon core covered by a relatively thin layer of intermediate oxides (interface) and an amorphous oxide shell, which is silicon oxide with different oxidation states SiO_x ($0 \leq x \leq 2$). The samples had an iron content of 0.8–1.8 at %. Colloidal solutions of the nanoparticles stabilized by citrate anions were obtained and characterized. According to the analysis of the cytotoxicity of the modified nanosilicon particles using monoclonal K562 human erythroleukemia cells, no toxicity was found for cells in culture at particle concentrations of up to 5 μg/mL.

Conclusions. Since the obtained modified particles are nontoxic, they can be used in *in vivo* theranostic applications.

Keywords: silicon nanoparticles, iron, magnetic resonance imaging, citrate anions, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, cytotoxicity

For citation: Rozhkov K.I., Yagudaeva E.Y., Sizova S.V., Lazov M.A., Smirnova E.V., Zubov V.P., Ischenko A.A. Characterization of iron-doped crystalline silicon nanoparticles and their modification with citrate anions for *in vivo* applications. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(5):414–425 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-414-425>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в магнитно-резонансной томографии (МРТ) используют различные наночастицы, представляющие собой парамагнитные комплексы гадолиния (III), железа (III), марганца (III). Несмотря на высокую эффективность контрастирующих свойств и широкое применение в медицине, указанные комплексы могут вызывать аллергические реакции, нефрогенный системный фиброз и длительное время накапливаться в головном мозге [1, 2]. Применение наночастиц суперпарамагнитного оксида железа (Fe_2O_3) небезопасно для живых организмов, так как вызывает значительные возмущения магнитного поля в организме из-за их высокого магнитного момента [3]. Поэтому продолжается поиск новых контрастирующих веществ.

Наноразмерные частицы кремния и композиты на их основе привлекают внимание большого числа исследователей для использования *in vivo*, поскольку, они являются биodeградируемыми, биосовместимыми и не проявляют токсических свойств [4]. Кремний является одним из важнейших микроэлементов, участвующий в соединительнотканых восстановительных механизмах организма [5]. В живом организме наночастицы кремния подвергаются биodeградации с образованием ортокремниевой кислоты, которая затем легко выводится [6].

Было показано, что суперпарамагнитные свойства наночастиц из пористого диоксида кремния с встроенными магнитными наночастицами перспективны для магнитно-направленной доставки терапевтических молекул и имеют значительный потенциал для клинического применения [7]. Наносферы полого кремния (HS), допированные ионами Fe^{3+} , поверхность которых модифицирована силан-полиэтиленгликолем (Silane-PEG-COOH), могут применяться в качестве низкоцитотоксичного и двухрежимного ультразвукового и магнитного резонансного (US–MR) специфического визуализатора,

что позволяет их использовать в биофармацевтических приложениях, а также в клинической диагностике и лечении [8]. Было показано, что магнитные частицы на основе Fe_3O_4 с поверхностью, стабилизированной диоксидом кремния и цитрат-ионами являются перспективными для создания средств доставки лекарственных препаратов при лечении онкологических заболеваний [9]. Было обнаружено, что в образцах наночастиц кремния, полученных плазмохимическим методом синтеза nc-Si/SiO_x, по данным электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) содержится около $\sim 10^{18}$ частиц/г парамагнитных центров [10]. При внутриопухолевом введении мышам с карциномой легкого Льюис (CLL) золей наночастиц кремния, обогащенных железом nc-Si/SiO_x/Fe, замедляется рост опухолевых клеток [11]. Авторы полагают, что при растворении наночастиц высвобождаются ионы железа, что приводит к образованию активных форм кислорода. Эксперименты по наблюдению накопления наночастиц в опухоли и торможению роста последней были проведены методом МРТ. Таким образом, легированные железом наночастицы кремния, полученные плазмохимическим методом синтеза nc-Si/SiO_x/Fe могут использоваться в диагностике заболеваний методом МРТ, адресной доставки лекарств, в терапии онкологических заболеваний, например, в качестве термосенсибилизаторов при гипертермии. Однако для более широкого применения наночастиц необходимо их стабилизировать для осуществления доставки к опухоли в неизменном виде. Было предположено, что наличие оксидов железа в приповерхностном слое наночастиц будет способствовать их модификации стабилизаторами коллоидной устойчивости.

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования показывают, что переход размеров исследуемых частиц в нанометровый диапазон приводит к качественному изменению свойств объекта. При этом структурные элементы могут приобретать физические, физико-химические

и химические свойства, существенно отличающиеся от свойств объемного аналога. С другой стороны, свойства объектов с размерами порядка нескольких нанометров отличаются от свойств отдельных атомов или молекул, образующих эти объекты. Это относится к наноразмерным кристаллам и кластерам. Поэтому для получения сведений о структуре и физических свойствах наночастиц используют комплекс взаимодополняющих методов анализа [12, 13].

Целью данной работы было исследование свойств содержащих железо наночастиц кремния комплексом аналитических методов и их коллоидная стабилизация цитрат-анионами для применения в тераностике, например, в качестве контрастирующих агентов в МРТ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для модификации использовали содержащий железо нанокристаллический кремний (*ГНИИХТЭОС*, Россия), полученный плазмохимическим методом [12], деионизированную воду из установки очистки воды Milli-Q с удельной электропроводностью 18 мкСм/см, дигидрат тринатриевой соли лимонной кислоты (*Helicon*, Россия), фосфатный солевой буферный раствор рН 7.4 (*Helicon*, Россия).

Для оценки цитотоксичности использовали клетки эритролейкоза K562 (*БиолоТ*, Россия), среду RPMI (*ПанЭко*, Россия), содержащую 10% фетальной бычьей сыворотки (FBS) (*BIOSERA*, Франция), 100 ед/мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина (*ПанЭко*, Россия). Для МТТ-теста использовали раствор 3-[4,5-диметилтиазол-2-ил]-2,5-дифенилтетразолия бромид (МТТ) (*Sigma-Aldrich*, США) в фосфатном буферном растворе с концентрацией 5 мг/мл. Клеточные линии выращивали в CO₂-инкубаторе, а оценку жизнеспособности обработанных наночастицами клеток измеряли на планшетном спектрофотометре.

Плазмохимический синтез nc-Si/SiO_x. Получение нанокремния осуществляли плазмохимическим методом. Синтез проводили в замкнутом газовом цикле. Заполнение системы инертным высокоочищенным газом (Ar, ВЧ, 99.998%) осуществляли из магистрали [12]. В качестве реактора использовали плазменный испаритель-конденсатор, работающий в дуговом низкочастотном разряде. Исходное сырье – порошок кремния (99.99%) – подавали в реактор газовым потоком из соответствующего дозатора. В реактор добавляли элементарное железо (от 2.5 до 10 ат. %). В реакторе порошок испарялся при температуре ~ 10000 °С.

Анализ элементного состава. В наночастицах кремния, полученных без добавления железа лазерно-искровым эмиссионным методом [12], были

определены следующие основные элементы-примеси: Fe, Cu, W, Ca, Mg, Al, Ni, Pb, Ti, Zr, Zn, Sn, Cr, P, Mo (расположены в порядке убывания интенсивности аналитического сигнала). Анализ проводили после формирования таблетки из порошкообразной пробы. Общее содержание элементов-примесей в исследуемых образцах не превышало 0.8%. Независимо, элементный анализ проводили методом атомной эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектра в дуге переменного тока. Были определены следующие основные элементы-примеси в полученных образцах нанокремния (%): Mg (0.03), Al (0.02), Ca (0.002), Fe (0.006), Ni (0.002), Cu (0.019). Таким образом, общее содержание элементов-примесей W, Pb, Ti, Zr, Zn, Sn, Cr, P, Mo не превышало ~0.6%.

Фурье-ИК спектроскопия. Для измерения спектров поглощения образцов nc-Si/SiO_x, а также образца аэросила (порошок SiO₂) с размером частиц порядка 15 нм использовали инфракрасный Фурье спектрометр Thermo Scientific Nicolet iS5 (США) с приставкой iD1 и разрешением 4 см⁻¹ (по 32 скана для каждого образца) в режиме пропускания и диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 см⁻¹. Образцы предварительно прессовали в таблетки с использованием бромида калия в качестве оптически прозрачной матрицы (0.30 мг образца на 100 мг KBr).

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследование электронной структуры и валентных состояний, полученных образцов nc-Si/SiO_x/Fe проводили методом РФЭС на электронном спектрометре ESCALAB MK2 (*VG Scientific LTD*, Великобритания) с рентгеновским источником без монохроматора Mg Kα ($h\nu = 1253.6$ эВ). Образец в виде порошка наночастиц наносили на проводящий вакуумный скотч. Анализировали полную площадь образца (около 1 см²). Энергия пропускания – 50 эВ для обзорных спектров, 20 эВ – для отдельных линий элементов. Время накопления на точку – 0.3 с за 1 прохождение. Диапазон энергий связи для спектров элементов ±10–15 эВ относительно положения максимума пика. Шаг измерения – 0.1 эВ для спектров отдельных линий элементов и 0.25 эВ – для обзорных спектров. Давление в камере анализа спектрометра составляло до 5·10⁻⁷ Па.

Зарядку образцов корректировали по отношению к стандартной энергии связи 285.0 эВ линии C 1s углерода, входящего в состав скотча. Валентные состояния элементов в образцах определяли по химическому сдвигу и форме (ширине) линий. Для проведения элементного и химического анализа образцов использовали аналитические линии Si 2p, C 1s, O 1s, Fe 2p, которые измеряли отдельно и в виде обзорного спектра [14].

Получение коллоидного раствора nc-Si/SiO_x/Fe.

Для получения водного коллоидного раствора частиц нанокремния nc-Si/SiO_x/FeO_x, 20 мг частиц суспендировали в 10 мл воды. Полученную взвесь диспергировали 5 мин с использованием ультразвукового генератора ИНЛАБ (частота 16–25 кГц, мощность не менее 630 Вт). Образцы центрифугировали 2 мин со скоростью вращения 5000 об⁻¹, отбирали супернатант и пропускали через фильтр с диаметром пор 0.45 мкм (CHROMAFIL АО-45/25 MN). Конечная концентрация частиц, определяемая гравиметрически составила 0.14 мг/мл.

Модификация наночастиц кремния nc-Si/SiO_x/Fe цитрат-ионами. 20 мг наночастиц nc-Si/SiO_x/FeO_x суспендировали в растворе дигидрат тринатриевой соли лимонной кислоты (1, 2 и 5%). Диспергировали 5 мин в ультразвуковой ванне с использованием ультразвукового генератора QSONICA SONICATORS (США) (частота 20 кГц, мощность 125 Вт). Перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 ч со скоростью перемешивания 600 об/мин и центрифугировали 2 мин со скоростью вращения 5000 об⁻¹. Отбирали супернатант и пропускали через фильтр с диаметром пор 0.45 мкм (CHROMAFIL АО-45/25 MN). Затем помещали приготовленные растворы в диализный мешок и диализировали против воды в течение 24 ч. Конечная концентрация частиц, определяемая гравиметрически составила 0.6 мг/мл.

Гидродинамический диаметр оценивали на анализаторе размеров частиц, дзета-потенциала и молекулярной массы 90 Plus Partical Size Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation, США). Рабочий диапазон детектируемых размеров частиц составляет от 4 нм до 6 мкм. Измерения регистрировали при температуре 25 °С, фиксированном угле рассеяния света 90° лазера 661 нм. В качестве дисперсионной среды использовали деионизированную воду из установки очистки воды Milli-Q с удельной электропроводностью 18 мкСм/см.

Дзета потенциал полученных частиц оценивали на анализаторе размеров частиц, дзета-потенциала и молекулярной массы 90 Plus Partical Size Analyzer при помощи дополнительного устройства Zeta-PALS, чувствительность данного устройства позволяет на три порядка более точно детектировать дзета-потенциал, чем традиционные методы регистрации по светорассеянию.

Анализ цитотоксичности нанокремния. Исследование токсичности наночастиц кремния проводили с помощью стандартного колориметрического МТТ-теста, позволяющего количественно определять жизнеспособных клеток с использованием планшетного ридера Multiskan Ascent (Thermo Fisher Scientific, США). Клетки эритролейкоза K562 высе-

вали в 96-луночный планшет в объеме 100 мкл. Исходную суспензию частиц нанокремния разводили в физиологическом растворе с фосфатным буфером (Phosphate Buffered Saline – PSB) в отношении 1:100, получая концентрацию 730 мкг/мл, и обрабатывали ультразвуком. Далее приготавливали серию 5-ти кратных разведений из первого разведения 1:100. 5 мкл полученных разведенных суспензий добавляли к клеткам в 4-х повторах для каждой точки. Оставляли 4 лунки с клетками, в которые не добавляли соединения (контрольные лунки). Планшет помещали в СО₂-инкубатор. Через 48 ч во все лунки добавляли по 5 мкл раствора МТТ-реактива и помещали планшет в СО₂-инкубатор на 3 ч. После инкубации во все лунки добавляли по 100 мкл лизирующего буфера, помещали планшет в герметично закрытый пакет и оставляли на ночь при комнатной температуре, чтобы позволить лизис клеток и растворение образовавшихся кристаллов формазана. На следующий день на планшетном спектрофотометре измеряли поглощение при 540 нм (формазан) и 690 нм (фон). Для каждой лунки с клетками вычисляли поглощение (optical density – OD) формазана, которое пропорционально количеству клеток в лунке:

$$OD(\text{лунка с клетками}) = (OD_{540} - OD_{690})(\text{лунка с клетками}) - \text{среднее}(OD_{540} - OD_{690})(\text{лунки без клеток})$$

Далее вычисляли среднее для 4-х повторов в каждой точке, средние значения OD для точек с добавлением соединения делили на среднее значение OD для точки без добавления соединения, которую принимали за 1, получая таким образом долю выживших клеток относительно контрольных (необработанных) клеток.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе использовали наночастицы кремния nc-Si/SiO_x/Fe, полученные плазмохимическим методом из порошка кремния (образец № 1). Согласно результатам лазерно-искрового эмиссионного метода и РФЭС, в полученных частицах содержится железо (около 0.2 ат. %). Вероятно, в процессе синтеза происходит дуговая лазерная абляция ионов железа с поверхности металлических электродов. По данным ЭПР в nc-Si/SiO_x/Fe содержится около $\sim 10^{18}$ частиц/г парамагнитных центров [10]. Для увеличения магнитной восприимчивости было решено обогатить наночастицы железом на стадии синтеза. В исходное сырье при загрузке добавляли элементарное железо с разным атомным соотношением Fe/Si (от 2.5 до 10 ат. %, образцы № 2–7). Сразу после синтеза дисперсность порошка в разных партиях материала контролировали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) путем измерения изотерм адсорбции азота при 77К [12]. Получали образцы с различной удельной поверхностью от 28 до 57 м²/г, которая при пересчете в диаметр эквивалентной сферы соответствует среднему размеру частиц $D_{\text{БЭТ}}$ от 45 до 92 нм (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики образцов нанокремния, легированного железом
 Table 1. Characteristics of the nc-Si/SiO_x/Fe samples

Образец Sample	1	2	3	4	5	6	7
Содержание железа в сырье, ат. % Iron content in raw materials, at %	0	2.5	2.5	5.0	5.0	10.0	10.0
Удельная поверхность, м ² /г Specific surface, m ² /g	57.0	28.0	57.0	31.6	48.1	41.6	48.3
Средний диаметр частиц $D_{БЭП}$ нм Average particle diameter, $D_{БЭП}$ nm	45.2	91.9	45.2	81.5	53.5	61.0	53.3
Содержание Si*, ат. % Si* content, at %	34.1 ± 1.7	20.6 ± 1.0	9.5 ± 0.5	36.5 ± 1.8	35.9 ± 1.8	61.6 ± 3.1	32.1 ± 1.6
Содержание Fe*, ат. % Fe* content, at %	0.2	0.5	0.4	0.4	0.5	2.2	0.8
Атомное соотношение Fe/Si, % Atomic ratio Fe/Si, %	0.6	2.5	4.0	1.1	1.5	3.5	2.6

*Содержание элементов в приповерхностных слоях nc-Si/SiO_x/Fe по данным РФЭС (глубина сканирования до 5 нм).

*Element content in near-surface nc-Si/SiO_x/Fe layers according to the XPS data (scanning depth up to 5 nm).

Для диагностики и прогнозирования свойств наноматериала необходима детальная информация о его структурных и морфологических свойствах. Поэтому перед практическим использованием полученного материала был проведен подробный анализ структуры частиц.

Анализ Фурье-ИК-спектра наночастиц кремния.

Применение метода ИК-Фурье спектроскопии дает возможность получить информацию о составе оболочки нанокристаллов кремния, о состоянии поверхности нанокристаллов кремния и динамики ее возможной деградации.

Фурье-ИК-спектр образца nc-Si/SiO_x/Fe № 1 (рис. 1а) сравнивали со спектром образца аэросила (порошок SiO₂) с размером частиц порядка 15 нм (рис. 1б). В ИК-спектре образца частиц нанокремния, полученных плазмохимическим синтезом, были обнаружены интенсивные полосы поглощения, свидетельствующие об образовании оксидной оболочки (461, 799, 1097 см⁻¹ SiO₂, либо SiO_x, 0 ≤ x ≤ 2) [12]. Малоинтенсивный пик поглощения, соответствующий колебанию связи Fe–O (580 см⁻¹) [11], говорит о наличии оксидных форм железа в приповерхностном слое наночастицы.

Анализ данных РФЭС. Для интерпретации полученных результатов о возможных оксидных состояниях кремния в исследуемых образцах использовали данные [15–17]. Согласно этим данным, энергия связи линии кремния Si⁰ 2p_{3/2} равна 99.8 эВ [14, 18, 19], а химический сдвиг оксидных форм Si^{x+} относительно кремния Si⁰ составляет 0.9–1.0 эВ (Si¹⁺), 1.7–1.85 эВ (Si²⁺), 2.5–2.6 эВ (Si³⁺), 3.5–3.7 эВ (Si⁴⁺).

Согласно Кристу [17], ширина пика на половине высоты для Si 2p и различных оксидных форм кремния равна 1.0 эВ (Si⁰), 1.8 эВ (Si¹⁺), 1.9 эВ (Si²⁺), 2.1 эВ (Si³⁺), 1.4–1.5 эВ (Si⁴⁺).

Разложение спектров линии Si 2p проводили по методике, предложенной в работах [20]. Нелинейный фон вторичных электронов вычитали по методике Ширли [21]. Для каждой степени окисления кремния задавали спин-дублет Si 2p (Si 2p_{3/2} и Si 2p_{1/2}) со спин-орбитальным расщеплением 0.61 эВ и отношением площадей 2:1. Для различных степеней окисления кремния задавали энергии связи и ширины пиков на половине высоты, приведенные выше [16, 17].

Разложение спектров линии Si 2p проводили, предполагая, что кремний на поверхности анализируемых частиц находится только в виде элементного кремния и соединений с кислородом, с исключением образования карбида кремния SiC и присутствия остаточного гидрида Si_nH_m либо силицида железа FeSi, FeSi₂, по химическому сдвигу неотличимых от Si¹⁺ и Si⁰ и присутствовавших в малых количествах.

Энергии связи Si 2p_{3/2}, O 1s, C 1s, Fe 2p_{3/2} выбраны равными 99.6, 532.8, 285.0 и 706.7 эВ, соответственно [16, 17]. В случае зарядки образца и уширения линий, возможные ширины пиков на половине высоты при разложении спектров для различных форм кремния и углерода задавали в виде интервалов, монотонно возрастающих при повышении степени окисления кремния. Для линии железа спектры имеют более сложную форму вследствие большого количества валентных электронов, но задавались аналогично, со сдвигом относительно стандартного положения.

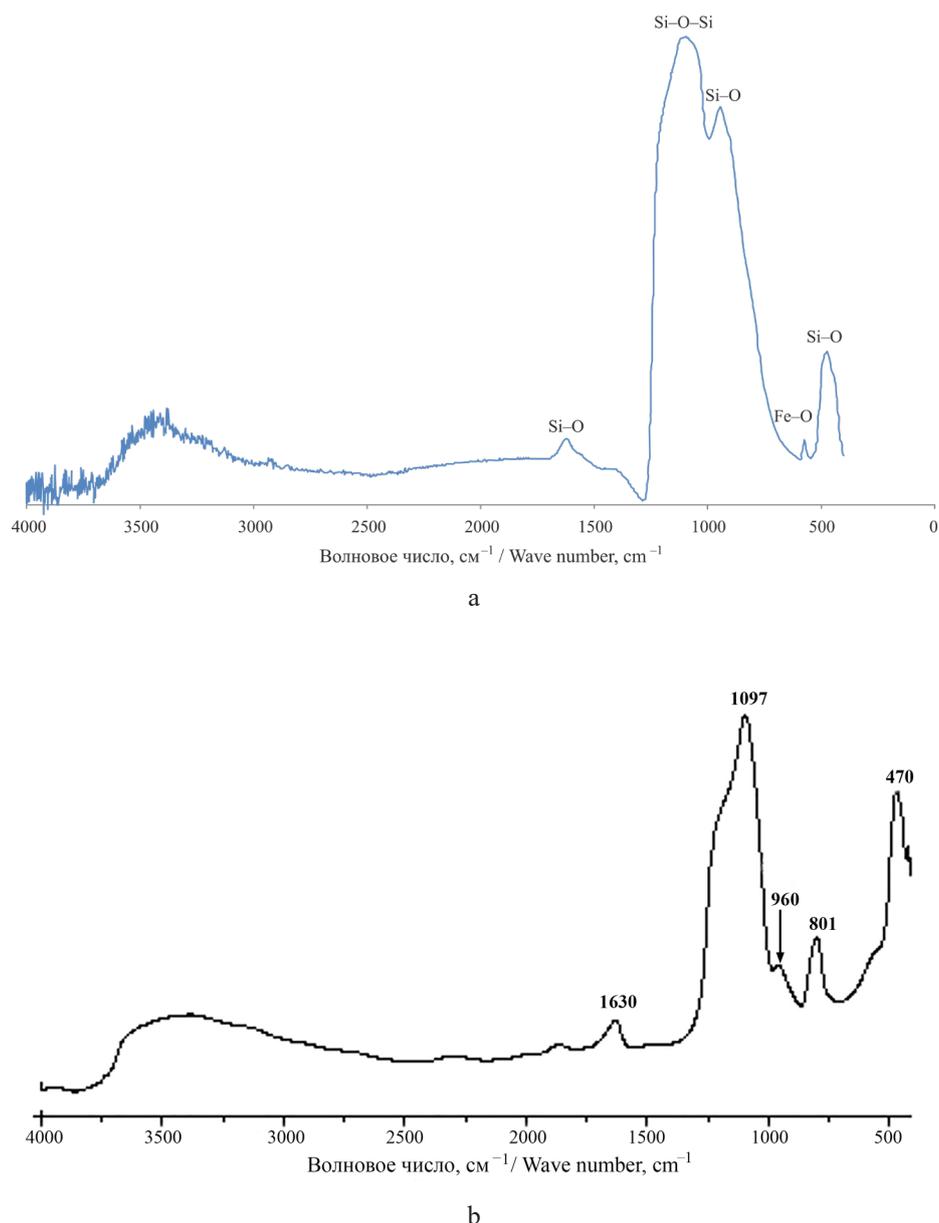


Рис. 1. Фурье-ИК-спектр исследуемого образца nc-Si/SiO_x/Fe (0.3 мас. % в KBr) (а) и образца аэросила (порошкообразный SiO₂ с размером частиц 15 нм) (б).
Fig. 1. FTIR spectrum of (a) the studied nc-Si/SiO_x/Fe sample (0.3 mass % in KBr) and (b) the aerosil sample (powdered SiO₂ with a particle size of 15 nm).

Сводные результаты измерения приведены в табл. 1. При расчетах допускали, что состав частицы является средним и постоянным вплоть до глубины отбора аналитической информации, для кремния и диоксида кремния составляющих порядка 5 нм.

Из рассчитанных атомных процентов можно сделать следующие выводы. В образце 6 на поверхности в основном содержится диоксид кремния. Образцы 2, 3, 4, 7 имеют очень близкое распределение по оксидным формам кремния. Значимое различие содержание кремния в различных образцах можно объяснить особенностями пробоподготовки образцов для РФЭС и способностью поверхности нанокремния сорбировать различные примеси.

Пониженное содержание железа по сравнению с предполагаемым в зависимости от первоначальной загрузки можно объяснить следующим образом. Поскольку процесс смешения с кремниевым исходным материалом происходит при повышенных температурах, частицы оксида железа начинают плавиться и покрываться кремнием, в процессе окисления переходящим в диоксид кремния, который значительно снижает сигнал от железа (экспоненциальное затухание интенсивности фотоэлектронов за счет покрывающего слоя). Также это может объяснить преимущественное нахождение кремния в виде диоксида. Таким образом, образцы, в которых содержание железа пропорционально содержанию железа в исходном сырье

либо немного превышает его величину (погрешность измерения и обработки результатов), имеют большую удельную поверхность и малый размер частиц, и поэтому кремний (или его диоксид) не покрывает частицы оксида железа в такой степени, как в образцах с меньшей удельной поверхностью.

На основании полученных данных можно предположить, что частица имеет кремниевое ядро с аморфной оксидной оболочкой, представляющей собой оксиды кремния с разной степенью окисления SiO_x ($0 \leq x \leq 2$), что согласуется с данными, полученными в [10] на основании анализа изображений просвечивающего электронного микроскопа и рентгенограмм. Рентгенографические исследования [11] показали окисление поверхности кремниевых частиц и образование частиц, имеющих структуру типа «ядро-оболочка», ядром которой является нанокристалл кремния, а оболочка состоит из оксидов кремния различной степени окисления. Степень кристалличности образца составляет $\approx 10\%$ для аморфной оболочки и $\approx 42\%$ для кристаллического ядра [11].

Для модификации цитрат-анионами использовали образец $\text{nc-Si/SiO}_x/\text{Fe}$ № 5 с диаметром около 48.1 нм и с содержанием железа около 0.5 ат. %.

Модификация наночастиц кристаллического кремния, легированного железом цитрат-анионами

Наночастицы кристаллического кремния, легированного оксидом железа являются гидрофильными и образуют коллоидный раствор в водных средах. Однако даже свежеприготовленные коллоидные растворы $\text{nc-Si/SiO}_x/\text{Fe}$ не стабильны. Золи характеризуются широким распределением частиц по размерам. Средний диаметр частиц составляет около 100 нм и уже через неделю увеличиваются до 200 нм, достигая 1000 нм (табл. 2). Концентрация золя изменяется из-за агрегации и оседания частиц. Большой разброс по значениям дзета потенциала $\text{nc-Si/SiO}_x/\text{Fe}$ (от -20 до $+20$ мВ) также свидетельствует о нестабильности коллоидной системы. Увеличение диаметра наночастиц кремния будет приводить к изменению их физико-химических характеристик [22]. Таким образом, для использования золь наночастиц кремния *in vivo* для тераностики требуется их стабилизация.

Для стабилизации наночастиц кремния, легированных железом $\text{nc-Si/SiO}_x/\text{Fe}$, было предложено использовать соль лимонной кислоты. Ранее было показано, что анионы лимонной кислоты связываются с поверхностью гематита (Fe_2O_3) через хемосорбцию [23]. Оказалось, что при модификации цитрат-анионами поверхность частиц $\text{nc-Si/SiO}_x/\text{Fe}$ стабилизируется. Образуются устойчивые коллоидные растворы с мономодальным распределением частиц по размерам (рис. 2). Золи модифицированных цитрат-анионами наночастиц $\text{nc-Si/SiO}_x/\text{Fe-citric}$ при концентрации дигидрата тринатриевой соли лимонной кислоты (1%) характеризуются мономодальным распределением по размерам со средним диаметром около 60 нм, который не меняется в течение длительного времени (до 1.5 лет). Таким образом, химическая адсорбция цитрат-анионами обеспечивает электростатическую стабилизацию сил взаимодействия, определяющих склонность наночастиц кремния частиц к агрегации.

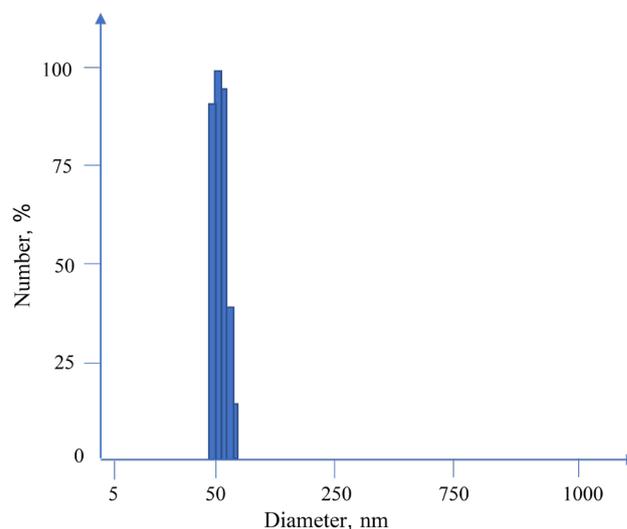


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение модифицированных частиц нанокремния $\text{nc-Si/SiO}_x/\text{Fe-citric}$ 1%, средний гидродинамический диаметр составил 57 нм.

Fig. 2. Molecular weight distribution of modified $\text{nc-Si/SiO}_x/\text{Fe-citric}$ nanoparticles (1%). The average hydrodynamic diameter was 57 nm.

Таблица 2. Изменение размера частиц зольей $\text{nc-Si/SiO}_x/\text{Fe}$ и их агрегативная устойчивость в исходном растворе и в растворе через неделю после получения
Table 2. Changes in the particle size and aggregation stability of $\text{nc-Si/SiO}_x/\text{FeO}$ sols in the original solution and in the solution one week after receiving

Образец Sample	Концентрация наночастиц C, мг/мл Nanoparticles concentration C, mg/mL	D_1 , нм D_1 , nm	D_2 , нм D_2 , nm
$\text{nc-Si/SiO}_x/\text{Fe}$	0.14	112	255–1000
$\text{nc-Si/SiO}_x/\text{Fe-citric}$ 1%	0.54	57	64
$\text{nc-Si/SiO}_x/\text{Fe-citric}$ 2%	0.70	240	263

Наличие оксидов железа в приповерхностном слое наночастиц делает возможным модификацию наночастиц цитрат-анионами. Попытка стабилизировать анионами лимонной кислоты, не содержащих железа наночастицы nc-Si/SiO_x, полученных в результате лазерного CO₂-пиролиза силана [24], привела к их полному осаждению. Поэтому образование стабильных коллоидных растворов nc-Si/SiO_x/Fe-citric является косвенным подтверждением наличия ионов железа в исследуемых образцах.

Анализ цитотоксичности модифицированного цитрат-ионами нанокремния

Анализ цитотоксичности частиц нанокремния с использованием моноклонизированных клеток эритролейкоза человека K562 показал, что частицы нанокремния не обладают токсичностью. Была исследована цитотоксичность наночастиц, модифицированного цитрат-ионами. Для этой цели использовали моноклональные клеточные линии эритролейкоза человека K562.

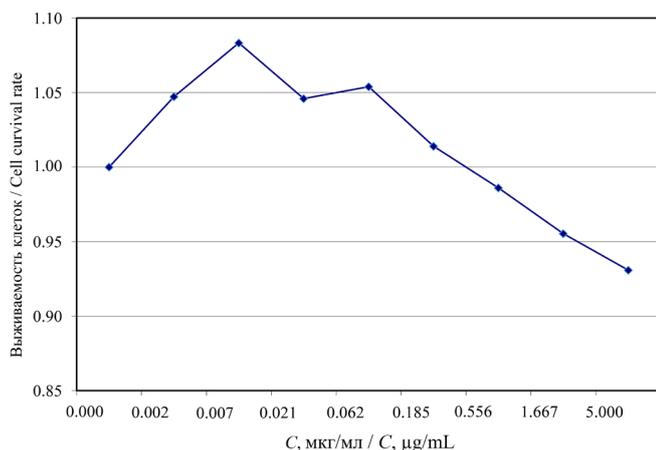


Рис. 3. Зависимость количества выживших клеток от концентрации C добавляемых наночастиц кремния nc-Si/SiO_x/Fe-citric после 48 ч воздействия.

Fig. 3. Dependence of the number of surviving cells on the concentration C of added nc-Si/SiO_x/Fe-citric nanoparticles after 48 h of exposure.

Из рис. 3 видно, что наночастицы nc-Si/SiO_x/Fe-citric в концентрации 5 мкг/мл не обладают клеточной токсичностью. При низких концентрациях наночастиц nc-Si/SiO_x/Fe-citric наблюдается небольшое увеличение клеточной пролиферации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плазмохимическим методом синтеза получены гибридные наночастицы кремния, содержащие железа. Наночастицы были охарактеризованы взаимодополняющими аналитическими методами: лазерно-искровым эмиссионным методом, Фурье-ИК-спектроскопией, рентгенофазовым анализом

и РФЭС. На основании полученных данных можно сделать вывод, что частица нанокристаллического кремния имеет кремниевое ядро, покрытое относительно тонким слоем промежуточных оксидов (граница раздела) и аморфной оксидной оболочкой, представляющей собой оксиды кремния с разной степенью окисления SiO_x ($0 \leq x \leq 2$). Степень кристалличности образца составляет $\approx 10\%$ для аморфной оболочки и $\approx 42\%$ для кристаллического ядра. В оболочке частиц в зависимости от количества элементарного железа в исходном материале присутствуют оксиды и/или силициды железа в количестве от 0.2 до 2.2 ат. %, по данным РФЭС. Общее содержание элементов-примесей W, Pb, Ti, Zr, Zn, Sn, Cr, P, Mo не превышает $\approx 0.6\%$.

Разработана методика стабилизации поверхности частиц нанокремния цитрат-анионами. Было показано, что наличие оксидов железа в приповерхностном слое наночастиц делает возможным модификацию наночастиц цитрат-анионами и приводит к образованию стабильных коллоидных растворов nc-Si/SiO_x/Fe. Так как полученные модифицированные частицы не обладают токсичностью, их можно рекомендовать для использования в *in vivo* приложениях для терапии, например, в МРТ-диагностике.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Малахову С.Н. за проведение исследований методом ИК-спектроскопии, выполненных с использованием оборудования ресурсного центра «Оптика» НИЦ «Курчатовский институт».

Acknowledgments

The authors are grateful to S.N. Malakhov for carrying out research by the method of IR spectroscopy using the equipment of the resource center "Optics" of the National Research Center "Kurchatov Institute."

Вклад авторов

К.И. Рожков – подбор и анализ литературы, проведение исследований методом Фурье-ИК-спектроскопии, обработка данных, обсуждение результатов, написание текста статьи;

Е.Ю. Ягудаева – проведение модификации наночастиц цитрат-ионами, обработка данных, обсуждение результатов, написание текста статьи;

С.В. Сизова – обработка данных, обсуждение результатов;

М.А. Лазов – проведение исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), обработка данных, обсуждение результатов, написание текста статьи;

Е.В. Смирнова – исследование токсичности наночастиц с помощью стандартного колориметрического МТТ-теста, обработка данных, обсуждение результатов, написание текста статьи;

В.П. Зубов – руководство работой по проведению модификации наночастиц, обсуждение результатов;

А.А. Ищенко – руководство работой по проведению синтеза наночастиц кремния и характеристики их свойств, обсуждение результатов, написание текста статьи.

Authors' contribution

K.I. Rozhkov – selection and analysis of literature, Fourier-transform infrared spectroscopy experiment, data processing, discussion of the results, writing the text of the manuscript;

E.Y. Yagudaeva – modification of nanoparticles with citrate ions, data processing, discussion of the results, writing the text of the manuscript;

S.V. Sizova – data processing, discussion of the results;

M.A. Lazov – X-ray photoelectron spectroscopy experiment, data processing, discussion of the results, writing the text of the manuscript;

E.V. Smirnova – study of the toxicity of nanoparticles using a standard colorimetric MTT test, data processing, discussion of the results, writing the text of the manuscript;

V.P. Zubov – guidance of work on modification of nanoparticles, discussion of the results;

A.A. Ischenko – guidance of work on the synthesis of silicon nanoparticles and characterization of their properties, discussion of the results, writing the text of the manuscript.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elbeshlawi I., AbdelBaki M.S. Safety of gadolinium administration in children. *Pediatr. Neurol.* 2018;86:27–32. <https://doi.org/10.1016/j.pediatrneurol.2018.07.010>
2. Franckenberg S., Berger F., Schaerli S., Ampanozi G., Thali M. Fatal anaphylactic reaction to intravenous gadobutrol, a gadolinium-based MRI contrast agent. *Radiol. Case Rep.* 2018;13(1):299–301. <https://doi.org/10.1016/j.radcr.2017.09.012>
3. Xu C., Sun S. New forms of superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013;65(5):732–743. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.10.008>
4. Osminkina L.A., et al. Porous silicon nanoparticles as efficient sensitizers for sonodynamic therapy of cancer. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015;210:169–175. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.037>
5. Samira F., Sheikahmadi A. Effect of nanosilicon dioxide on growth performance, egg quality, liver histopathology and concentration of calcium, phosphorus and silicon in egg, liver and bone in laying quails. *Appl. Nanosci.* 2017;7(1–2):765–772. <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0620-9>
6. Ksenofontova O.I., Vasin A.V., Egorov V.V., et al. Porous Silicon and Its Application in Biology and Medicine. *Tech. Phys.* 2014;59(1):66–77. <https://doi.org/10.1134/S1063784214010083>
7. Wang L., Jang G., Ban D., et al. Multifunctional stimuli responsive polymer-gated iron and gold-embedded silica nano golf balls: Nanoshuttles for targeted on-demand theranostics. *Bone Res.* 2017;5(1):17051. <https://doi.org/10.1038/boneres.2017.51>
8. Li X., Xia S., Zhou W., Zhan W. Targeted Fe-doped silica nanoparticles as a novel ultrasound–magnetic resonance dual-mode imaging contrast agent for HER2-positive breast cancer. *Int. J. Nanomedicine.* 2019;14:2397–2413. <https://doi.org/10.2147/IJN.S189252>
9. Вайтулевич Е.А., Юрмазова Т.А., Чан Т.Х. Сорбенты на основе наночастиц магнетита для применения в биомедицине. *Российские нанотехнологии.* 2019;14(1–2):31–38. <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-1-2-31-38>
10. Kargina Yu.V., Kharin A.Yu., Zvereva E., et al. Silicon Nanoparticles Prepared by Plasma-Assisted Ablative Synthesis: Physical Properties and Potential Biomedical Applications. *Phys. Status Solidi A.* 2019;216(14):1800897–1–1800897-7. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800897>

REFERENCES

1. Elbeshlawi I., AbdelBaki M.S. Safety of gadolinium administration in children. *Pediatr. Neurol.* 2018;86:27–32. <https://doi.org/10.1016/j.pediatrneurol.2018.07.010>
2. Franckenberg S., Berger F., Schaerli S., Ampanozi G., Thali M. Fatal anaphylactic reaction to intravenous gadobutrol, a gadolinium-based MRI contrast agent. *Radiol. Case Rep.* 2018;13(1):299–301. <https://doi.org/10.1016/j.radcr.2017.09.012>
3. Xu C., Sun S. New forms of superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013;65(5):732–743. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.10.008>
4. Osminkina L.A., et al. Porous silicon nanoparticles as efficient sensitizers for sonodynamic therapy of cancer. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015;210:169–175. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.037>
5. Samira F., Sheikahmadi A. Effect of nanosilicon dioxide on growth performance, egg quality, liver histopathology and concentration of calcium, phosphorus and silicon in egg, liver and bone in laying quails. *Appl. Nanosci.* 2017;7(1–2):765–772. <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0620-9>
6. Ksenofontova O.I., Vasin A.V., Egorov V.V., et al. Porous Silicon and Its Application in Biology and Medicine. *Tech. Phys.* 2014;59(1):66–77. <https://doi.org/10.1134/S1063784214010083>
7. Wang L., Jang G., Ban D., et al. Multifunctional stimuli responsive polymer-gated iron and gold-embedded silica nano golf balls: Nanoshuttles for targeted on-demand theranostics. *Bone Res.* 2017;5(1):17051. <https://doi.org/10.1038/boneres.2017.51>
8. Li X., Xia S., Zhou W., Zhan W. Targeted Fe-doped silica nanoparticles as a novel ultrasound–magnetic resonance dual-mode imaging contrast agent for HER2-positive breast cancer. *Int. J. Nanomedicine.* 2019;14:2397–2413. <https://doi.org/10.2147/IJN.S189252>
9. Vaytulevich E.A., Yurmazova T.A., Tuan H.T. Sorbents based on magnetite nanoparticles for biomedical application. *Nanotechnol. Russia.* 2019;14(1–2):33–40. <https://doi.org/10.1134/S1995078019010129>
[Original Russian Text: Vaytulevich E.A., Yurmazova T.A., Tuan H.T. Sorbents based on magnetite nanoparticles for biomedical application. *Rossiiskie nanotekhnologii.* 2019;14(1–2):31–38 (in Russ.). <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-1-2-31-38>]

11. Kargina Yu.V., Zinovyev S.V., Perepukhov A.M., *et al.* Silicon nanoparticles with iron impurities for multifunctional applications. *Funct. Mater. Lett.* 2020;13(4):2040007-1–2040007-5. <https://doi.org/10.1142/S179360472040007X>
12. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля*. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2012. 648 с. ISBN 978-5-9221-1369-4
13. Штыков С.Н. (ред.). *Проблемы аналитической химии*. Т. 20. *Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе*. М.: Наука; 2015. 431 с. ISBN 978-5-02-039185-7
14. Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. *J. Immunol. Methods.* 1983;65(1–2):55–63. [https://doi.org/10.1016/0022-1759\(83\)90303-4](https://doi.org/10.1016/0022-1759(83)90303-4)
15. Wagner T., Wang J.Y., Hofmann S. Sputter Depth Profiling in AES and XPS. In book: Briggs D., Grant J.T. (Eds.). *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2003. P. 619–649.
16. Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W., Powell C.J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 (Web Version), 2012. <http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>
17. Crist B.V. Handbook of Monochromatic XPS Spectra: The Elements and Their Native Oxides [Book Review]. *IEEE Electr. Insul. M.* 2003;19(4):73. <https://doi.org/10.1109/MEI.2003.1226740>
18. Gongalsky M.B., Kargina Yu.V., Osminkina L.A., Perepukhov A.M., Gulyaev M.V., Vasiliev A.N., Pirogov Yu A., Maximychev A.V., Timoshenko V.Yu. Porous silicon nanoparticles as biocompatible contrast agents for magnetic resonance imaging. *Appl. Phys. Lett.* 2015;107(23):233702-1-233702-4. <https://doi.org/10.1063/1.4937731>
19. Berridge M.V., Herst P.M., Tan A.S. Tetrazolium dyes as tools in cell biology: new insights into their cellular reduction. *Biotechnol. Annu. Rev.* 2005;11:127–152. [https://doi.org/10.1016/s1387-2656\(05\)11004-7](https://doi.org/10.1016/s1387-2656(05)11004-7)
20. Seah M.P., Spencer S.J. Ultrathin SiO₂ on Si (IV). Intensity measurement in XPS and deduced thickness linearity. *Surf. Interface Anal.* 2003;35(6):515–524. <https://doi.org/10.1002/sia.1565>
21. Vegh J. The Shirley background revised. *J. Electron Spectrosc.* 2006;151(3):159–164. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2005.12.002>
22. Шаронова Н.В., Ягудаева Е.Ю., Сизова С.В. и др. Модификация нанокристаллического кремния полимерами для биомедицинских приложений. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019;62(9):86–96. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196209.5929>
23. Răcucin M., Creangă D.E., Airinei A. Citric-acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications. *Eur. Phys. J. E.* 2006;21(2):117–121. <https://doi.org/10.1140/epje/i2006-10051-y>
24. Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Ищенко А.А. и др. Оптические и структурные свойства тонких пленок, осажденных из золя наночастиц кремния. *Физика и техника полупроводников*. 2009;43(11):1460–1467.
10. Kargina Yu.V., Kharin A.Yu., Zvereva E., *et al.* Silicon Nanoparticles Prepared by Plasma-Assisted Ablative Synthesis: Physical Properties and Potential Biomedical Applications. *Phys. Status Solidi A.* 2019;216(14):1800897-1–1800897-7. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800897>
11. Kargina Yu.V., Zinovyev S.V., Perepukhov A.M., *et al.* Silicon nanoparticles with iron impurities for multifunctional applications. *Funct. Mater. Lett.* 2020;13(4):2040007-1–2040007-5. <https://doi.org/10.1142/S179360472040007X>
12. Ishchenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. *Nanokremnii: svoistva, poluchenie, primenenie, metody issledovaniya i kontrolya (Nanosilicon: properties, production, application, research and control methods)*. Moscow: FIZMATLIT; 2012. 648 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9221-1369-4
13. Shtikov S.N. (Ed.). *Problemy analiticheskoi khimii. Nanoob"ekty i nanotekhnologii v khimicheskoi analize (Analytical chemistry problems. Nanoobjects and nanotechnology in chemical analysis)*. V. 20. Moscow: Nauka; 2015. 431 p. (in Russ.). ISBN 978-5-02-039185-7
14. Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. *J. Immunol. Methods.* 1983;65(1–2):55–63. [https://doi.org/10.1016/0022-1759\(83\)90303-4](https://doi.org/10.1016/0022-1759(83)90303-4)
15. Wagner T., Wang J.Y., Hofmann S. Sputter Depth Profiling in AES and XPS. In book: Briggs D., Grant J.T. (Eds.). *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2003. P. 619–649.
16. Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W., Powell C.J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 (Web Version), 2012. <http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>
17. Crist B.V. Handbook of Monochromatic XPS Spectra: The Elements and Their Native Oxides [Book Review]. *IEEE Electr. Insul. M.* 2003;19(4):73. <https://doi.org/10.1109/MEI.2003.1226740>
18. Gongalsky M.B., Kargina Yu.V., Osminkina L.A., Perepukhov A.M., Gulyaev M.V., Vasiliev A.N., Pirogov Yu A., Maximychev A.V., Timoshenko V.Yu. Porous silicon nanoparticles as biocompatible contrast agents for magnetic resonance imaging. *Appl. Phys. Lett.* 2015;107(23):233702-1-233702-4. <https://doi.org/10.1063/1.4937731>
19. Berridge M.V., Herst P.M., Tan A.S. Tetrazolium dyes as tools in cell biology: new insights into their cellular reduction. *Biotechnol. Annu. Rev.* 2005;11:127–152. [https://doi.org/10.1016/s1387-2656\(05\)11004-7](https://doi.org/10.1016/s1387-2656(05)11004-7)
20. Seah M.P., Spencer S.J. Ultrathin SiO₂ on Si (IV). Intensity measurement in XPS and deduced thickness linearity. *Surf. Interface Anal.* 2003;35(6):515–524. <https://doi.org/10.1002/sia.1565>
21. Vegh J. The Shirley background revised. *J. Electron Spectrosc.* 2006;151(3):159–164. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2005.12.002>
22. Sharonova N.V., Yagudaeva E.Yu., Sizova S.V., *et al.* Modification of nanocrystalline silicon by polymers for biomedical applications. *Izv. Vyssh. Uchbn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = Chem. Chem. Tech.* 2019;62(9):86–96 (in Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196209.5929>
23. Răcucin M., Creangă D.E., Airinei A. Citric-acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications. *Eur. Phys. J. E.* 2006;21(2):117–121. <https://doi.org/10.1140/epje/i2006-10051-y>
24. Dorofeev S.G., Kononov N.N., Ishchenko A.A., *et al.* Optical and structural properties of thin films precipitated from the sol of silicon nanoparticles. *Semiconductors.* 2009;43(11):1420–1427. <https://doi.org/10.1134/S1063782609110050>

Об авторах:

Рожков Кирилл Игоревич, аспирант кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: rokirill58@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4120-837X>

Ягудаева Елена Юрьевна, к.х.н., старший научный сотрудник Института биоорганической химии им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук (117997, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.16/10). E-mail: elena-yagudaeva@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-9782-0811>

Сизова Светлана Викторовна, к.х.н., научный сотрудник Института биоорганической химии им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук (117997, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.16/10). E-mail: sv.sizova@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-0846-4670>

Лазов Михаил Александрович, ассистент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: lazovm@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-8578-1683>

Смирнова Евгения Владимировна, к.б.н., научный сотрудник Института биоорганической химии им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук (117997, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.16/10). E-mail: smirnova.evgeniya@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-9744-952X>

Зубов Виталий Павлович, д.х.н., профессор, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева, Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: zubov@mirea.ru. Главный научный сотрудник Института биоорганической химии им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук (117997, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.16/10). E-mail: zubov@ibch.ru. <https://orcid.org/0000-0003-3429-0272>

Ищенко Анатолий Александрович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: aischenko@yasenevo.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1532-377X>

About the authors:

Kirill I. Rozhkov, Postgraduate Student, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: rokirill58@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4120-837X>

Elena Y. Yagudaeva, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, M.M. Shemyakin & Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (Miklukho-Maklaya ul., 16/10, Moscow, 117997, Russia). E-mail: elena-yagudaeva@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-9782-0811>

Svetlana V. Sizova, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, M.M. Shemyakin & Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (Miklukho-Maklaya ul., 16/10, Moscow, 117997, Russia). E-mail: sv.sizova@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-0846-4670>

Michael A. Lazov, Assistant, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: lazovm@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-8578-1683>

Evgeniya V. Smirnova, Cand. Sci. (Biol.), Researcher, M.M. Shemyakin & Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (Miklukho-Maklaya ul., 16/10, Moscow, 117997, Russia). E-mail: smirnova.evgeniya@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-9744-952X>

Vitaliy P. Zubov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, S.S. Medvedev Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: zubov@mirea.ru. Principal Researcher, M.M. Shemyakin & Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (Miklukho-Maklaya ul., 16/10, Moscow, 117997, Russia). E-mail: zubov@ibch.ru. <https://orcid.org/0000-0003-3429-0272>

Anatoliy A. Ischenko, Dr. Sci. (Chem.), Professor, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: aischenko@yasenevo.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1532-377X>

*Поступила: 23.07.2021; получена после доработки: 15.09.2021; принята к опубликованию: 18.10.2021.
The article was submitted: July 23, 2021; approved after reviewing: September 15, 2021; accepted for publication: October 18, 2021.*

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-426-437>



УДК 546.311:546.812:546.161:548.734.036

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Синтез и рентгенографические характеристики
фтор-ионных проводников MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)**

Р.М. Закалюкин^{1,2,@}, Е.А. Левкевич^{1,2}, А.В. Николаева³

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119571 Россия

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Российская академия наук, Москва, 119333 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

@Автор для переписки, e-mail: rmzakalyukin@mitht.ru

Аннотация

Цель. Пентафтордистаннаты щелочных элементов являются перспективными материалами для практического применения в качестве электролитов во фторионных аккумуляторах за счет своих электрофизических характеристик, а именно высокой фторионной проводимости. Цель работы заключается в синтезе из раствора и рентгенографическом изучении кристаллов пентафтордистаннатов щелочных металлов MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и исследовании возможности получения фторстаннатов лития.

Методы. Синтезировали кристаллы из пересыщенных водных растворов. Исследование проводили методом рентгенофазового анализа (РФА).

Результаты. Получены мелкокристаллические порошки пентафтордистаннатов натрия, калия, рубидия и цезия. Исследование методом РФА синтезированных порошков показало их однофазность и соответствие составу MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Анализ данных рентгеновской дифрактометрии и литературных данных показал, что соединения MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) являются флюоритоподобными – катионы образуют трехслойную плотнейшую упаковку. Было выявлено, что RbSn_2F_5 изоструктурен KSn_2F_5 , на основании чего выполнено переиндексирование на гексагональную ячейку: $a = 7.40(3) \text{ \AA}$, $c = 10.12(6) \text{ \AA}$ (KSn_2F_5 P3, $a = 7.29(3) \text{ \AA}$, $c = 9.86(2) \text{ \AA}$). Соединение CsSn_2F_5 переиндексировано на моноклинную ячейку ($a = 10.03(4) \text{ \AA}$, $b = 5.92(7) \text{ \AA}$, $c = 11.96(9) \text{ \AA}$; $\beta = 107.4(5)^\circ$). Проведен кристаллохимический анализ указанных пентафтордистаннатов, выявлены общие структурные мотивы, подобные лучшему фторионному проводнику – тетрафторстаннату свинца PbSnF_4 , и рассмотрено влияние строения пентафтордистаннатов на ионную проводимость. В системе LiF-SnF_2 соединений не обнаружено, взаимодействие исследовали сплавлением исходных фторидов.

Выводы. Синтезированы и охарактеризованы методом РФА пентафтордистаннаты MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Для соединений RbSn_2F_5 и CsSn_2F_5 переопределены структурные характеристики. Проанализировано кристаллохимическое строение в приложении к электрофизическим свойствам пентафтордистаннатов щелочных металлов. Пентафтордистаннаты MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) имеют флюоритоподобный структурный мотив с приведенным параметром ячейки куба $a = 5.694 \text{ \AA}$ (KSn_2F_5), $a = 5.846 \text{ \AA}$ (RbSn_2F_5), $a = 6.100$ (CsSn_2F_5) \AA , при этом катионы образуют трехслойную плотнейшую упаковку. Слои катионов чередуются в последовательности Me-Sn-Sn-Me ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) в случае KSn_2F_5 и RbSn_2F_5 перпендикулярно оси третьего порядка, а в случае CsSn_2F_5 – оси четвертого порядка.

Ключевые слова: фторстаннаты, рентгенофазовый анализ, фторионная проводимость, фторид олова, фториды, кристаллохимия, слоистые структуры

Для цитирования: Закалюкин Р.М., Левкевич Е.А., Николаева А.В. Синтез и рентгенографические характеристики фтор-ионных проводников MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). *Тонкие химические технологии.* 2021;16(5):426–437. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-426-437>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis and X-ray-graphical characteristics of the MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) fluoride-ion conductors

Ruslan M. Zakalyukin^{1,2,@}, Ekaterina A. Levkevich^{1,2}, Anastasia V. Nikolaeva³

¹MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119571 Russia

²Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics,” Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

³Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

@Corresponding author, e-mail: rmzakalyukin@mitht.ru

Abstract

Objectives. Pentafluorodistannates of alkali metals are promising materials for use as electrolytes in fluoride-ion batteries due to their electrophysical properties, such as high fluoride-ion conductivity. This work aims to synthesize crystals of alkali metals MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), carry out X-ray diffraction studies on them, and investigate the possibility of obtaining lithium fluorostannates.

Methods. Supersaturated aqueous solutions were employed to synthesize the crystals. The X-ray diffraction (XRD) analysis was carried out.

Results. Oversaturated solutions yield microcrystalline powders of sodium, potassium, rubidium, and cesium pentafluorodistannates. The presence of a single-phase was confirmed by XRD analysis of the powders corresponding to the MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) composition. XRD data analysis and literature indicated that MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) have a fluorite-like structure, with the cations forming three-layer closest packing. The RbSn_2F_5 compound was discovered to be isostructural to KSn_2F_5 . Based on this discovery, RbSn_2F_5 was reindexed to a hexagonal unit cell with parameters $a = 7.40(3) \text{ \AA}$, $c = 10.12(6) \text{ \AA}$ (KSn_2F_5 P3, $a = 7.29(3) \text{ \AA}$, $c = 9.86(2) \text{ \AA}$). The CsSn_2F_5 compound was reindexed to a monoclinic unit cell ($a = 10.03(4) \text{ \AA}$, $b = 5.92(7) \text{ \AA}$, $c = 11.96(9) \text{ \AA}$, $\beta = 107.4(5)^\circ$). A crystallochemical analysis of the pentafluorodistannates was carried out, and common structural motifs were discovered. The motifs are similar to lead tetrafluorostannate PbSnF_4 , the best fluoride-ion conductor. The effect of the pentafluorodistannates structures on the ionic conductivity is considered. The LiF-SnF_2 system contains no compounds; the compositions were obtained by melting the original fluorides.

Conclusions. MeSn_2F_5 (Me = Na, K, Rb, Cs) were synthesized and investigated by XRD analysis. The structural characteristics of the RbSn_2F_5 and CsSn_2F_5 compounds have been redefined. The crystallochemical structure is analyzed in relation to the electrophysical properties of the alkali metal pentafluorodistannates. Pentafluorodistannates MeSn_2F_5 (Me = K, Rb, Cs) have a fluorite-like structural motif with cubic parameters $a = 5.694 \text{ \AA}$ (KSn_2F_5), $a = 5.846 \text{ \AA}$ (RbSn_2F_5), $a = 6.100 \text{ \AA}$ (CsSn_2F_5), with the cations forming three-layer closest packing. The cationic layers alternate like Me-Sn-Sn-Me (Me = K, Rb, Cs). For KSn_2F_5 and RbSn_2F_5 , they are normal to the three-fold axis and normal to the four-fold axis in the case of CsSn_2F_5 .

Keywords: fluorostannates, X-ray diffraction analysis, fluoride-ion conductivity, tin fluoride, fluorides, crystal chemistry, layered structures

For citation: Zakalyukin R.M., Levkevich E.A., Nikolaeva A.V. Synthesis and X-ray-graphical characteristics of the MeSn_2F_5 (Me = Na, K, Rb, Cs) fluoride-ion conductors. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(5):426–437 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-426-437>

Необходимость в компактных и перезаряжаемых источниках тока привела к созданию различных типов литиевых аккумуляторов. Характеристики литиевых аккумуляторов еще не вышли на свои практически возможные пределы, но уже ясно, что необходимо создавать новые классы электрохимических устройств. В настоящее время ведется активная разработка натриевых батарей. Рассматриваются перспективы использования других щелочных металлов, помимо этого, интересными являются разработки батарей на основе металлического магния, титана или алюминия [1]. Принцип действия аккумуляторов основан на электрохимической реакции с переносом катиона в электрохимической ячейке. По своей природе катионы имеют меньший размер в сравнении с анионами, вследствие чего обладают большей подвижностью и проникающей способностью как переносчики заряда. Кроме этого, электролит, применяемый в электрохимической ячейке, должен быть твердым (суперионником), что значительно улучшает эксплуатационные характеристики таких электрохимических ячеек. Вероятнее всего, единственно возможным анионом, который может применяться в твердотельных электрохимических ячейках, является фтор, значительно превосходящий своих ближайших конкурентов – кислород и хлор. По сравнению с другими твердотельными анионными проводниками фторионные обладают целым рядом преимуществ: относительно высокая проводимость, стабильность твердых электролитов при комнатной температуре, довольно большая теоретически возможная разность потенциалов заряженной ячейки. Фтор имеет самое высокое значение сродства к электрону, уступая только хлору, что позволяет предположить, что возможно получение на электрохимических ячейках с подвижным анионом фтора высоких потенциалов,

составимых с литиевыми аккумуляторами. Применение фторионных электрохимических ячеек позволяет использовать в качестве анода и катода фториды менее активных металлов, что является более безопасным, по сравнению с литиевыми аккумуляторами, в которых получается металлический литий или его высокоактивные соединения, и возможна разгерметизация и воспламенение электрохимической ячейки. Все перечисленные преимущества позволяют нам предположить, что фторионные аккумуляторы смогут найти достойное применение и занять свою нишу практического использования в безопасных и компактных электронных устройствах.

Создание фторионных аккумуляторов требует проработки целого ряда практических вопросов. Например, выбор электрохимических пар для электродных материалов. Одним из возможных материалов катода является фторид олова(II), который обладает высокой фторионной проводимостью и невысоким электрохимическим потенциалом образования. Использование чистого фторида олова перспективно, но налагает ряд ограничений. Во-первых, это возможность перекристаллизации в монолитный материал, как следствие, значительное уменьшение площади фазовой границы, что приводит к снижению токовых характеристик электрохимических элементов (уменьшается плотность тока). Во-вторых, есть вероятность образования дендритов (кристаллов металлического олова), ведущих к пробое электрохимической ячейки. В этом плане использование фторстаннатов более выгодно, поскольку в процессе восстановления фторида олова выделяющиеся фториды металлов препятствуют разрастанию частиц олова и могут накапливать на себе сорбированные фторид-ионы. Перспективными являются фторстаннаты щелочных металлов. Показано наличие

трифторстаннатов и пентафтордистаннатов натрия, калия, цезия и рубидия. По электрофизическим характеристикам пентафтордистаннаты превосходят трифторстаннаты, так как имеют более высокую фторионную проводимость, в то время как проводимость трифторстаннатов не превышает порядка 10^{-9} См/см [2].

Легирование фторида олова фторидами калия, рубидия и цезия приводит к сглаживанию его фазового перехода из моноклинной в тетрагональную модификацию с сопутствующим увеличением величины проводимости. При этом наибольшее влияние оказывает легирование ионами рубидия (5% RbF, $6.31 \cdot 10^{-2}$ См/см при 453 К), а наименьшее – легирование ионами натрия с образованием фазы NaSn_2F_5 ($2.62 \cdot 10^{-4}$ См/см при 453 К). Проводимость пентафтордистанната цезия CsSn_2F_5 достигает $3.54 \cdot 10^{-3}$ См/см при 438 К, а пентафтордистанната калия KSn_2F_5 – $2.02 \cdot 10^{-2}$ См/см при 463 К [3]. В случае образования фазы пентафтордистанната рубидия RbSn_2F_5 его проводимость доходит до $1.25 \cdot 10^{-1}$ См/см при 473 К [4].

Работы, в которых выполнены структурные исследования данных соединений, в большинстве своем датируются 1960–1980-ми годами и содержат неоднозначные и даже противоречивые данные по структурам. Структура пентафтордистанната натрия была определена с помощью рентгеноструктурного анализа в 1964 г. По данным [5] соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами $a = 6.37 \text{ \AA}$, $c = 13.71 \text{ \AA}$, $V = 556 \text{ \AA}^3$, а авторы [6] в том же году решили структуру и уточнили, что NaSn_2F_5 имеет пространственную группу $P4_2/nbc$ и параметры $a = 9.02 \text{ \AA}$, $c = 13.685 \text{ \AA}$.

Первые данные о структуре пентафтордистанната калия приводятся в работе [5], согласно которой фторстаннат соответствует ромбической сингонии с параметрами $a = 12.54 \text{ \AA}$, $b = 9.80 \text{ \AA}$, $c = 7.71 \text{ \AA}$, $V = 948 \text{ \AA}^3$. В работах [7, 8] структура KSn_2F_5 уточнена, и авторы фиксируют следующий фазовый переход: при комнатной температуре гексагональная элементарная ячейка $P3$, $a = 7.291 \text{ \AA}$, $c = 9.861 \text{ \AA}$, $V = 454 \text{ \AA}^3$, при температуре 443 К $P3m1$, $a = 4.268 \text{ \AA}$, $c = 9.911 \text{ \AA}$, $V = 156.3 \text{ \AA}^3$. В более поздней работе [9] результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили принадлежность кристаллов KSn_2F_5 к гексагональной сингонии $P3$, $a = 7.266 \text{ \AA}$, $c = 9.796 \text{ \AA}$, $V = 447.89 \text{ \AA}^3$ (при 200 К), $P3$, $a = 7.302 \text{ \AA}$, $c = 9.872 \text{ \AA}$, $V = 455.85 \text{ \AA}^3$ (при 350 К).

Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции [10] пентафтордистаннат цезия CsSn_2F_5 кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами $a = 19.20 \text{ \AA}$, $b = 12.44 \text{ \AA}$, $c = 8.54 \text{ \AA}$, $V = 2040 \text{ \AA}^3$, а пентафтордистаннат рубидия RbSn_2F_5 – в ромбической сингонии с параметрами $a = 12.48 \text{ \AA}$, $b = 9.92 \text{ \AA}$,

$c = 7.35 \text{ \AA}$, $V = 910 \text{ \AA}^3$. Позднее были определены структуры высокотемпературных фаз данных фторстаннатов с использованием метода нейтронной порошковой дифракции [11]. При 538 К CsSn_2F_5 имеет пространственную группу $I4/mmm$ с параметрами $a = 4.2606 \text{ \AA}$, $c = 19.739 \text{ \AA}$, $V = 358.31 \text{ \AA}^3$, а RbSn_2F_5 при 473 К относится к гексагональной сингонии: $P3$, $a = 4.3581 \text{ \AA}$, $c = 10.1704 \text{ \AA}$, $V = 167.29 \text{ \AA}^3$.

Цель нашей работы состоит в синтезе из раствора и рентгенографическом исследовании кристаллов пентафтордистаннатов щелочных металлов, а именно, натрия, калия, цезия и рубидия; и исследовании возможности получения фторстаннатов лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы проводили с использованием фторида олова(II) SnF_2 (*Sigma-Aldrich*, США), фторида цезия CsF (ч.), фторида натрия NaF (ч.), фторида лития LiF (х.ч.), карбоната калия K_2CO_3 (ч.), карбоната рубидия Rb_2CO_3 (ч.) и плавиковой кислоты HF (х.ч.). Фторид цезия предварительно просушивали при 80 °С. Фториды калия и рубидия получали растворением карбонатов металлов в плавиковой кислоте.

Синтез соединений NaSn_2F_5 , KSn_2F_5 , CsSn_2F_5 , RbSn_2F_5 проводили по методу кристаллизации из водного раствора. Навески фторидов, рассчитанные исходя из молярных соотношений, помещали в пластиковые пробирки и растворяли в дистиллированной воде. В ультразвуковой ванне пробирки нагревали до 70 °С с целью получения концентрированного раствора и достижения пересыщения при охлаждении. Раствор плавно охлаждали, получая обильную кристаллизацию фторстаннатов, для увеличения выхода продукта кристаллизации использовали ледяную баню.

С целью предотвращения гидролиза фторида олова(II) и выпадения осадка оксида олова SnO некоторые растворы подкисляли плавиковой кислотой.

Для поиска соединений в системе LiF-SnF_2 провели сплавление фторида олова(II) и лития (в стехиометрических соотношениях 1:2, 2:1) в стеклографитовом тигле в атмосфере азота с нагреванием до 300 °С и выдержкой при указанной температуре в течение 20 мин.

Контроль размеров и морфологии получаемых кристаллов проводили с использованием оптического микроскопа ПОЛАМ С-111 (*ЛОМО*, Россия) со скрещенными поляризаторами. Пентафтордистаннат натрия NaSn_2F_5 образовывал игольчатые кристаллы, KSn_2F_5 и CsSn_2F_5 – объемные кристаллы, RbSn_2F_5 – пластинчатые кристаллы гексагональной огранки.

Полученные кристаллы смешанных фторидов перетирали в яшмовой ступке и исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Shimadzu XRD 6000 (*Shimadzu*, Япония). Порошковые

дифрактограммы сняли в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° с шагом 0.02° , усреднением в точке за 1 с на излучении $\text{CuK}\alpha$.

Положения пиков определяли с помощью программы Profit [12], индицирование по методу наименьших квадратов проводили с использованием программы Powder¹. Качество индицирования определяли разницей экспериментального и расчетного параметров индицирования ΔQ , которые считаются как $Q = 10^4/d^2$, где d – межплоскостное расстояние (Å). Значения $\Delta Q < 5$ говорят о высоком качестве съемки и индицирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА образцов, полученных сплавлением SnF_2 и LiF в мольных соотношениях 1:2 и 2:1, не было обнаружено образования совместных фаз, все образцы были двухфазными, в них присутствовала преимущественно моноклинная модификация фторида олова(II) и меньшее по сравнению с ним количество фторида лития (пики на углах $2\theta \sim 38.696^\circ, 44.996^\circ$) согласно карточке 04-0857 порошковой базы данных PCPDFWIN. Рассчитанные параметры ячеек соответствуют карточке 15-0744 SnF_2 ($C2/c, a = 13.35 \text{ \AA}, b = 4.908 \text{ \AA}, c = 13.78 \text{ \AA}, \beta = 109.1^\circ, V = 853.97 \text{ \AA}^3$). Неизменность параметров SnF_2 указывает на то, что фторид лития не образует твердых растворов с дифторидом олова.

Щелочные металлы ($\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) образуют со фторидом олова(II) пентафтордистаннаты и трифторстаннаты. Интересующие нас пентафтордистаннаты синтезируются и кристаллизуются из водных растворов. На рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы соединений $\text{NaSn}_2\text{F}_5, \text{KSn}_2\text{F}_5, \text{RbSn}_2\text{F}_5, \text{CsSn}_2\text{F}_5$.

Индицирование дифрактограмм пентафтордистаннатов натрия и калия показало хорошую сходимость с карточками порошковой базы данных (табл. 1).

Дифрактограмма натриевой соли значительно отличается от дифрактограмм солей калия, рубидия и цезия (рис. 1), которые имеют сходство, причем дифрактограммы KSn_2F_5 и RbSn_2F_5 практически идентичны. Все это указывает на подобный структурный мотив у всех этих соединений, а пентафтордистаннаты калия и рубидия при этом являются изоструктурными. Исходя из этих предположений выполнено переиндицирование (табл. 2) порошковой дифрактограммы RbSn_2F_5 на гексагональную ячейку, аналогичную KSn_2F_5 . Параметры полученной примитивной элементарной ячейки

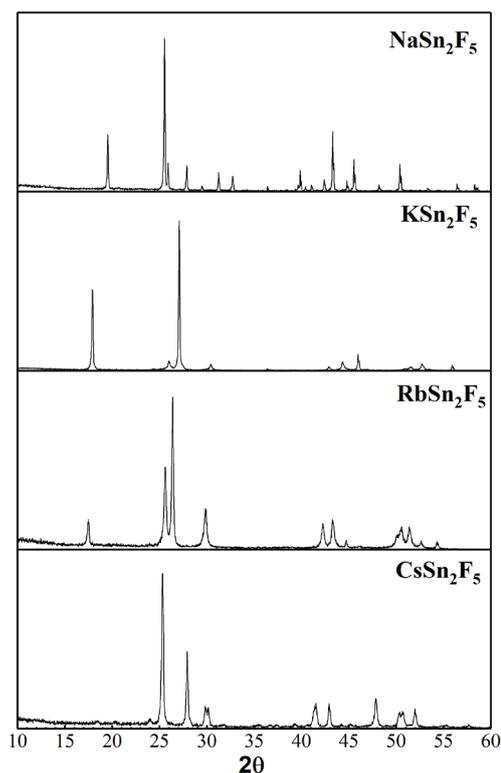


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы $\text{NaSn}_2\text{F}_5, \text{KSn}_2\text{F}_5, \text{RbSn}_2\text{F}_5, \text{CsSn}_2\text{F}_5$.

Fig. 1. Powder diffraction patterns of $\text{NaSn}_2\text{F}_5, \text{KSn}_2\text{F}_5, \text{RbSn}_2\text{F}_5, \text{CsSn}_2\text{F}_5$.

для пентафтордистанната рубидия: $a = 7.40(3) \text{ \AA}, c = 10.12(6) \text{ \AA}$. В сравнении с ячейкой, предложенной в работе [10] и имеющей объем в два раза больше, данное индицирование характеризуется более высоким качеством.

В структуре пентафтордистанната калия (гексагональная сингония, согласно [7]) можно выделить искаженную флюоритоподобную ячейку с приведенным параметром $a = 5.694 \text{ \AA}$, образованную катионами олова и калия. На рис. 2 изображена элементарная ячейка KSn_2F_5 , для удобства в модели оставлены только катионы. Видно, что катионы олова в основании гексагональной ячейки располагаются по закону плотнейшей шаровой упаковки, катионы выше и ниже этого слоя находятся над и под его пустотами. Оба слоя представлены плотнейшей шаровой упаковкой и их положения над пустотами различны, что указывает на формирование трехслойной плотнейшей упаковки (ABCABC). Один из слоев – слой атомов олова, второй – атомов калия. При этом получается, что в последовательности трехслойной упаковки слои А и В представлены катионами Sn, а слой С – катионами К. Такая последовательность слоев перпендикулярна кристаллографической оси c гексагональной структуры, что соответствует большей диагонали флюоритоподобного куба,

¹ Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва [Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow]

Таблица 1. Результаты индирования дифрактограмм NaSn_2F_5 , KSn_2F_5
 Table 1. Results of NaSn_2F_5 , KSn_2F_5 powder diffraction patterns indexing

Соединение Compound	Параметры ячейки по результатам индирования Cell parameters from the results of the indexing	Параметры ячейки по литературным данным Cell parameters from the literature data
NaSn_2F_5	$P4_2/nbc$, $a = 9.035(2) \text{ \AA}$, $c = 13.715(5) \text{ \AA}$, $V = 1119.6(4) \text{ \AA}^3$	$P4_2/nbc$, $a = 9.020(3) \text{ \AA}$, $c = 13.686(3) \text{ \AA}$, $V = 1113.50 \text{ \AA}^3$ (Card PCPDFWIN 21-1233)
KSn_2F_5	$P3$, $a = 7.293(6) \text{ \AA}$, $c = 9.862(2) \text{ \AA}$, $V = 454.2(7) \text{ \AA}^3$	$P3$, $a = 7.291(1) \text{ \AA}$, $c = 9.862(1) \text{ \AA}$, $V = 453.97 \text{ \AA}^3$ (Card PCPDFWIN 76-1977)

Таблица 2. Индирование порошковой дифрактограммы RbSn_2F_5
 Table 2. RbSn_2F_5 powder diffraction pattern indexing

№	2 θ	d , \AA	Q_{exp}	I/I_0	hkl	Q_{calc}	ΔQ
1	17.50	5.0668	389.5	16	0 0 2	390.1	-0.6
2	25.64	3.4730	829.1	87	1 1 1	827.3	1.8
3	26.38	3.3772	876.8	100	0 0 3	877.7	-0.9
4	27.86	3.2019	975.4	1	2 0 0	973.1	2.3
5	29.88	2.9902	1118.4	53	1 1 2	1119.9	-1.5
6	42.28	2.1371	2189.5	24	3 0 0	2189.4	0.1
7	43.32	2.0887	2292.2	43	1 1 4	2290.2	2.0
8	44.74	2.0252	2438.2	6	0 0 5	2438.1	0.1
9	50.06	1.8221	3012.0	18	2 2 1	3016.8	-4.8
10	50.52	1.8068	3063.3	29	3 0 3	3067.2	-3.9
11	51.44	1.7765	3168.6	31	1 1 5	3168.0	0.6
12	52.70	1.7367	3315.5	9	2 2 2	3309.3	6.2
13	54.36	1.6878	3510.4	5	0 0 6	3510.9	-0.5

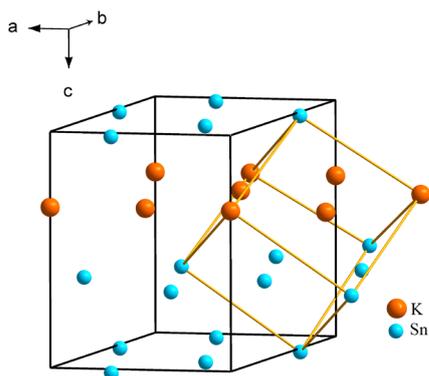


Рис. 2. Преобразование элементарной ячейки KSn_2F_5 : атомы фтора из модели удалены; гексагональная ячейка показана согласно [7] (для данной ячейки представлена координатная система); кубическая ячейка – флюоритоподобная.

Fig. 2. Transformation of the unit cell of KSn_2F_5 : fluorine atoms are removed from the model; hexagonal cell accords to [7] (the coordinate system is for this lattice); orange cubic cell is fluorite-like cell.

равной параметру $c = 9.862 \text{ \AA}$ ячейки KSn_2F_5 . Атомы фтора заполняют не все тетраэдрические пустоты, большинство из них расположено статистически. В межслоевом пространстве катионов Sn анионы фтора отсутствуют.

В структуре RbSn_2F_5 наблюдается аналогичный мотив (рис. 3). В основании гексагональной ячейки по [11] располагаются катионы рубидия по закону плотнейшей шаровой упаковки. Над и под пустотами данного слоя по такому же закону располагаются катионы олова, причем их положение не совпадает с катионами рубидия, что свидетельствует о формировании трехслойной плотнейшей упаковки катионов с чередованием слоев Sn–Sn–Rb. Для ромбической ячейки, предложенной в работе [10], параметр c равен параметру гексагональной ячейки $c = 10.126 \text{ \AA}$. В основании ромбической ячейки также располагаются катионы рубидия, причем его площадь в шесть раз больше площади ячейки [11]. Основание гексагональной ячейки, полученной нами по результатам переиндирования в связи с изоструктурностью

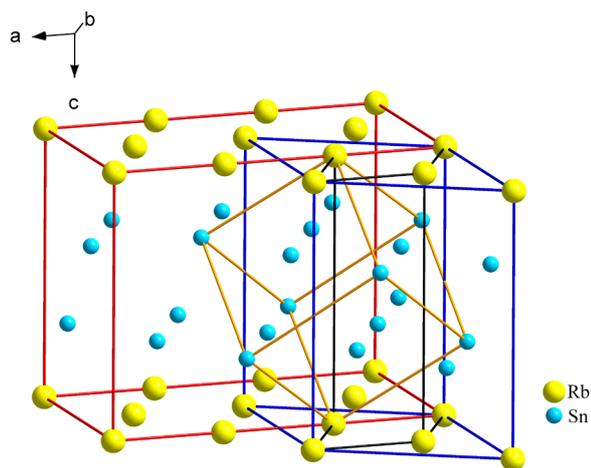


Рис. 3. Преобразование элементарной ячейки RbSn_2F_5 : атомы фтора из модели удалены; черная гексагональная ячейка показана согласно [11] (для данной ячейки представлена координатная система); красная ромбическая ячейка показана согласно [10]; оранжевая кубическая ячейка – флюоритоподобная; синяя гексагональная ячейка приведена по результатам индицирования.

Fig. 3. Transformation of the unit cell of RbSn_2F_5 : fluorine atoms are removed from the model; black hexagonal cell accords to [11] (the coordinate system is for this lattice); red orthorhombic cell accords to [10]; the orange cubic cell is fluorite-like cell; the blue hexagonal cell is obtained by the indexing results.

пентафтордистаннатов калия и рубидия, аналогично представлено катионами рубидия, но его площадь в три раза больше площади ячейки [11]. Во всех случаях сохраняется трехслойная плотнейшая упаковка катионов, флюоритовый мотив с приведенным параметром $a = 5.846 \text{ \AA}$. В сравнении с пентафтордистаннатом калия параметр флюоритоподобной ячейки увеличился на 2.6%, что указывает на изоструктурность данных соединений.

Как и в случае пентафтордистаннатов калия и рубидия, в структуре CsSn_2F_5 наблюдается флюоритовый структурный мотив (рис. 4). Приведенная кубическая ячейка крупнее, чем в первых двух случаях, ввиду большего ионного радиуса цезия по сравнению с калием и рубидием, ее параметр составляет $a = 6.100 \text{ \AA}$. Порошковая дифрактограмма CsSn_2F_5 была переиндицирована (табл. 3) на моноклинную примитивную элементарную ячейку с параметрами $a = 10.03(4) \text{ \AA}$, $b = 5.92(7) \text{ \AA}$, $c = 11.96(9) \text{ \AA}$, $\beta = 107.4(5)^\circ$, $V = 679.0(1) \text{ \AA}^3$.

Переиндицирование было проведено на основании кристаллохимического анализа литературных данных [5–11], опубликованных ранее. В основании моноклинной ячейки лежит плотноупакованный слой атомов цезия, выше и ниже него в пустотах располагаются атомы олова, также образующие плотные

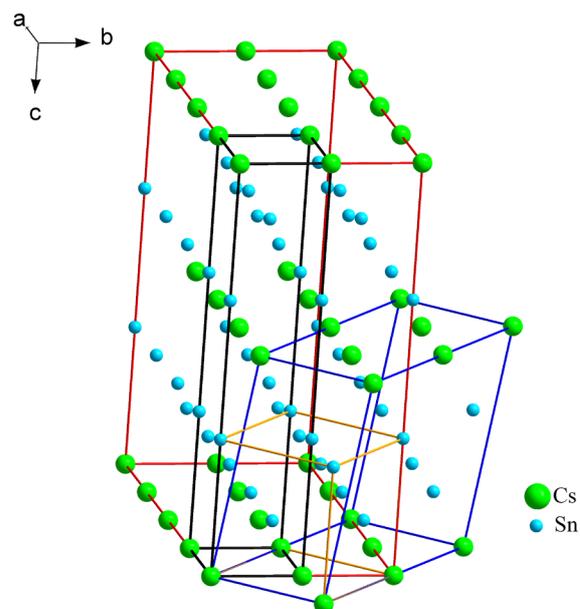


Рис. 4. Преобразование элементарной ячейки CsSn_2F_5 : атомы фтора из модели удалены; черная тетрагональная ячейка показана согласно [11] (для данной ячейки представлена координатная система); красная ромбическая ячейка показана согласно [10]; оранжевая кубическая ячейка – флюоритоподобная; синяя моноклинная ячейка приведена по результатам индицирования.

Fig. 4. Transformation of the unit cell of CsSn_2F_5 : fluorine atoms are removed from the model; black tetragonal cell according to [11] (the coordinate system is for this lattice); red orthorhombic cell according to [10]; the orange cubic cell is fluorite-like cell; the blue monoclinic cell is obtained by the indexing results.

слои. Прямоугольная грань моноклинной ячейки с размерами $b = 5.927 \text{ \AA}$ и $c = 11.969 \text{ \AA}$ соответствует двум граням флюоритового куба с атомами цезия в основании, а параметр $a = 10.034 \text{ \AA}$ связывает два ближайших слоя атомов цезия, что можно видеть на рис. 4. Параметр флюоритового куба $a = 6.100 \text{ \AA}$ увеличился на 7.1% по сравнению с пентафтордистаннатом калия, что объясняет отличие катионного мотива от двух предыдущих структур. В отличие от KSn_2F_5 и RbSn_2F_5 слои Sn-Sn-Cs теперь располагаются не перпендикулярно оси третьего порядка флюоритового мотива, а перпендикулярно одной из осей четвертого порядка (флюоритовой ячейки), за счет чего катионы собираются в плотные, а не плотнейшие слои. Плоскости из катионов цезия ограничивают ромбическую ячейку, представленную в работе [10], образуя ее основания. Сторона основания ячейки b представляет собой диагональ грани флюоритового куба, а сторона a – удвоенную диагональ. Высота ячейки с соответствует утроенной стороне куба. Площадь основания в четыре раза больше площади основания флюоритоподобной ячейки,

Таблица 3. Индексирование порошковой дифрактограммы CsSn₂F₅
Table 3. CsSn₂F₅ powder diffraction pattern indexing

№	2θ	d, Å	Q _{exp}	I/I ₀	h k l	Q _{calc}	ΔQ
1	18.530	4.7844	436.86	1	2 0 0	436.53	0.33
2	20.343	4.3620	525.57	2	1 1 1	525.36	0.20
3	23.936	3.7147	724.69	2	2 1 0	721.20	3.49
4	25.310	3.5161	808.87	100	1 1 2	810.33	-1.46
5	27.908	3.1944	979.99	48	3 0 0	982.20	-2.21
6	29.823	2.9935	1115.94	14	-1 0 4	1116.87	-0.93
7	30.143	2.9624	1139.50	12	0 2 0	1138.66	0.83
8	31.869	2.8058	1270.24	2	-1 2 1	1269.63	0.61
9	35.630	2.5178	1577.46	4	2 2 0	1575.19	2.26
10	36.637	2.4509	1664.75	3	1 2 2	1664.32	0.42
11	39.258	2.2930	1901.92	3	3 1 2	1902.86	-0.94
12	40.644	2.2180	2032.72	1	-3 2 1	2032.96	-0.25
13	41.339	2.1823	2099.77	17	1 2 3	2102.69	-2.92
14	41.557	2.1714	2120.90	14	3 2 0	2120.86	0.04
15	42.917	2.1056	2255.53	17	-1 2 4	2255.53	0
16	44.256	2.0450	2391.19	2	2 1 4	2387.32	3.86
17	45.159	2.0062	2484.57	3	-5 0 2	2486.47	-1.90
18	47.471	1.9137	2730.56	1	5 0 0	2728.33	2.23
19	47.843	1.8997	2770.96	25	-5 1 2	2771.14	-0.18
20	50.281	1.8132	3041.65	16	0 1 6	3045.86	-4.21
21	50.671	1.8001	3086.08	15	1 3 2	3087.65	-1.57
22	51.985	1.7577	3236.76	14	-4 2 4	3234.14	2.62
23	55.314	1.6595	3631.16	4	-6 0 3	3631.51	-0.35
24	57.631	1.5982	3915.05	3	-6 1 3	3916.18	-1.12

а объем – в 12 раз. Тетрагональная ячейка, представленная в работе [11], является значительно более упрощенной. Ее высота совпадает с параметром с ромбической ячейки по [10], а площадь основания – в два раза меньше площади грани флюоритоподобной ячейки, то есть параметр а ячейки отличается от параметра кубической ячейки в $\sqrt{2}$ раз.

Рассмотрим влияние строения пентафтордистанатов на их проводимость по фтору. Фторстаннаты имеют значительную величину ионной проводимости и составляют конкуренцию фторионным проводникам, имеющим в своем составе редкоземельные элементы (РЗЭ). Высокопроводящие фторионные проводники получают с использованием фторидов РЗЭ, обычно высокая подвижность ионов фтора возможна в структурах типа флюорита или тисонита. Исходные флюориты или тисониты имеют невысокую проводимость. Для ее увеличения

используется введение примесей гетеровалентного замещения. Во флюориты вводятся РЗЭ, которые вносят дополнительный междуузельный ион фтора во флюоритовую ячейку. В состав тисонитов вводят примеси щелочноземельных элементов, за счет чего в структуре образуются вакансии по фтору. Все это позволяет увеличить фторионную проводимость исходных соединений.

Несмотря на все попытки увеличить фторионную проводимость тисонитов и флюоритов, все же самым лучшим фторионным проводником при комнатной температуре является соединение тетрафторстаннат свинца PbSnF₄ [13]. Данное соединение является стехиометрическим, но имеет богатый полиморфизм. Попытки увеличения его проводимости за счет введения примесей малоэффективны. Единственный способ, который позволил этого достичь – легирование тетрафторстанната

свинца фторидом лития [4]. Увеличение проводимости PbSnF_4 является перспективной задачей. Понять механизм фторионной проводимости данного соединения можно путем рассмотрения строения соединений, имеющих фрагменты структуры, как в соединении PbSnF_4 . Непосредственное изучение тетрафторстанната свинца [14] значительно затруднено в связи с полиморфизмом и заторможенностью фазовых переходов. Все полиморфные модификации соединения PbSnF_4 представлены трехслойной плотнейшей упаковкой катионов. Катионы, формирующие упаковку, собраны в плотные слои, которые чередуются парами Sn–Sn–Pb–Pb, в промежутках между слоями атомов олова анионы фтора отсутствуют. Подобное слоистое строение наблюдается на пентафтордистаннатах щелочных металлов. Они являются стехиометрическими соединениями с высокой подвижностью ионов фтора. Анализ их строения и параметров ионной проводимости позволит лучше понять механизм ионной проводимости соединения PbSnF_4 и, возможно, выявить способы ее увеличения.

Рассмотрим последовательно пентафтордистаннаты щелочных металлов. У фторстаннатов атомы фтора, координирующие олово(II), располагаются в одной полусфере. Фактически атомы олова своим фтором координируют щелочные металлы, поэтому фторстаннаты лития не образуются. Стерически атом лития при своем малом размере не сможет координировать такие крупные структурные фрагменты.

Структура пентафтордистанната натрия состоит из цепочек катионов олова, располагающихся вдоль направления оси четвертого порядка. Катионы олова образуют тетраэдры, которые соединены между собой по ребру. Анионы фтора в координационной сфере атома олова имеют между собой углы немного меньше прямого и развернуты наружу от оси тетраэдров олова. При этом атомы фтора координируют атомы натрия, располагающиеся в каналах между цепочками. Все атомы

фтора сильно связаны с атомами олова, что объясняет самую худшую фторионную проводимость по сравнению с остальными фторстаннатами щелочных металлов.

Для соединений калия, рубидия и цезия катионы располагаются по закону трехслойной плотнейшей кубической упаковки (не идеальной). В случае калия и рубидия (рис. 2, 3) плотнейшие слои чередуются как $A_{\text{Sn}}, B_{\text{Sn}}, C_{\text{Me}}$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$). В пространстве между слоями олова атомы фтора отсутствуют. Довольно прочно зафиксирован атом фтора, у которого связь с атомом олова располагается перпендикулярно плоскости атомов олова. Остальные атомы фтора образуют практически плоскость вблизи атомарного слоя олова. Анионы фтора в этих слоях располагаются статистически под тетраэдрическими пустотами или вблизи их положения. Фактически этими атомами фтора осуществляется перенос заряда. Проводимость в объеме кристалла является анизотропной и двумерной. Рубидиевый пентафтордистаннат имеет большую фторионную проводимость (табл. 4) по сравнению с калиевым за счет увеличения расстояний в слоях атомов олова, что создает более широкие и глубокие долины на атомной поверхности атомов олова для перемещения ионов фтора.

При переходе к пентафтордистаннату цезия данное строение претерпевает изменение (рис. 4), катионы также формируют трехслойную плотнейшую упаковку, плоскости олова и цезия образуют плотно упакованные слои, перпендикулярные оси четвертого порядка [11]. В пространстве между катионами олова отсутствуют атомы фтора. Прочно зафиксированный атом фтора своей связью Sn–F перпендикулярен плоскости атомов олова. Подвижные атомы фтора образуют плоскость, параллельную поверхности слоя катионов олова, и располагаются в промежутках между ближайшими соседями, поскольку атомы цезия находятся над пустотами упаковки олова, тем самым препятствуя свободному перемещению атомов фтора по атомной поверхности слоя олова. Данный

Таблица 4. Сравнение электрофизических и кристаллохимических характеристик фторстаннатов
Table 4. Comparison of the electrophysical and crystallochemical characteristics of fluorostannates

Соединение Compound	Проводимость при комнатной температуре, См/см [2] Conductivity at the room temperature, S/cm [2]	Энергия активации, эВ [2] Activation energy, eV [2]	Межслоевое расстояние между слоями катионов Sn, Å Interlayer distance between the Sn cation layers, Å	Расстояние между катионами Sn внутри слоя, Å Distance between the Sn cations inside the layer, Å
NaSn_2F_5	$8 \cdot 10^{-9}$	0.57	–	–
KSn_2F_5	$5 \cdot 10^{-6}$	0.55	3.444	4.200
RbSn_2F_5	$2 \cdot 10^{-5}$	0.68	3.491	4.358
CsSn_2F_5	$4 \cdot 10^{-8}$	0.76	3.227	4.260
PbSnF_4	$(1-10) \cdot 10^{-3}$	0.11–0.42	3.042	4.224

факт объясняет резкое падение величины фторионной проводимости цезиевой соли на три порядка и увеличение энергии активации (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность получения фторстанатов лития в системе LiF-SnF_2 путем сплавления фторида лития и фторида олова(II) в молярных соотношениях 1:2 и 2:1. По данным РФА соединений и твердых растворов не обнаружено. Это связано с невозможностью координации атомом лития крупных структурных фрагментов, характерных для пентафтордистанатов щелочных металлов.

Выполнен синтез из водных растворов и рентгенофазовое исследование кристаллов пентафтордистанатов щелочных металлов (натрия, калия, рубидия и цезия). Результаты индирования данных РФА подтвердили однофазность полученных образцов и соответствие составу MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Рассчитанные по методу наименьших квадратов параметры ячеек для NaSn_2F_5 ($P4_2/nbc$, $a = 9.035(2) \text{ \AA}$, $c = 13.715(5) \text{ \AA}$, $V = 1119.6(4) \text{ \AA}^3$) и KSn_2F_5 ($P3$, $a = 7.293(6) \text{ \AA}$, $c = 9.862(2) \text{ \AA}$, $V = 454.2(7) \text{ \AA}^3$) показали хорошую сходимость с литературными данными и данными карточек порошковой базы PCPDFWIN. В ходе кристаллохимического анализа пентафтордистанатов было выявлено, что соединения MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), обладающие высокой фторионной проводимостью, имеют слоистую структуру, соответствующую трехслойной упаковке типа флюорита, в которой пары слоев олова чередуются со слоями катионов щелочного металла Sn-Sn-Me ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Параметры приведенных флюоритоподобных ячеек закономерно увеличиваются вниз по группе: 5.694 \AA (KSn_2F_5), 5.846 \AA (RbSn_2F_5), 6.100 \AA (CsSn_2F_5). Для пентафтордистанатов калия и рубидия слои Sn-Sn-Me ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$) являются плотнейшими, и проводимость возрастает от KSn_2F_5 к RbSn_2F_5 . Пентафтордистанат рубидия RbSn_2F_5 изоструктурен KSn_2F_5 , на основании чего соединение было переиндировано на гексагональную ячейку с параметрами $a = 7.40(3) \text{ \AA}$, $c = 10.12(6) \text{ \AA}$. У соединения CsSn_2F_5 слои Sn-Sn-Cs плотные, а не плотнейшие, и ориентированы вдоль одной из осей четвертого порядка флюоритового мотива. Проводимость по фтору значительно снижается из-за глобальной перестройки катионной упаковки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Gross A., Weil M., Fichtner M., Hörmann N. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *J. Fluor. Chem.* 2016;182:76–90. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>

Пентафтордистанат цезия CsSn_2F_5 переиндирован с ромбической (по литературным данным) на моноклинную сингонию с параметрами ячейки $a = 10.03(4) \text{ \AA}$, $b = 5.92(7) \text{ \AA}$, $c = 11.96(9) \text{ \AA}$, $\beta = 107.4(5)^\circ$. Удивительно, что по строению и упаковке слоев самым близким к PbSnF_4 является CsSn_2F_5 . Это говорит о том, что механизм проводимости в них отличается. Возможно, если удастся получить соединение PbSnF_4 или аналогичное ему соединение BaSnF_4 с типом упаковки катионных слоев, как у KSn_2F_5 и RbSn_2F_5 , то получится достичь более высокого значения фторионной проводимости. Каким образом это сделать, пока до конца не ясно.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук с использованием оборудования Центра коллективного пользования МИРЭА – Российского технологического университета при поддержке Минобрнауки России.

Acknowledgments

This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment of Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics,” Russian Academy of Sciences, and was performed using the equipment of the Shared Science and Training Center for Collective Use of MIREA – Russian Technological University.

Вклад авторов

Р.М. Закалюкин – проведение синтеза, рентгенофазового анализа и кристаллохимического анализа, написание текста статьи, индирование дифрактограмм;

Е.А. Левкевич – проведение синтеза, работа с литературными данными, написание и оформление текста статьи, индирование дифрактограмм;

А.В. Николаева – проведение синтеза, работа с литературными данными, индирование дифрактограмм.

Author contributions

R.M. Zakalyukin – conducting synthesis, X-ray diffraction analysis, and crystallochemical analysis, writing the text of the article, powder diffraction patterns indexing;

E.A. Levkevich – conducting synthesis, working with the literature, writing and editing the text of the article, powder diffraction patterns indexing;

A.V. Nikolaeva – conducting synthesis, working with the literature, powder diffraction patterns indexing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Gross A., Weil M., Fichtner M., Hörmann N. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *J. Fluor. Chem.* 2016;182:76–90. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>

2. Sorokin N.I. SnF_3 -Based Solid Electrolytes. *Inorg. Mater.* 2004;40(9):989–997. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000041335.17098.d1>
3. Подгорбунский А.Б., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Гончарук В.К., Кавун В.Я., Усольцева Т.И. Влияние фторидов элементов первой группы на ионную проводимость системы SnF_2 -MF. *Вестник ДВО РАН*. 2010;5(153):12–17.
4. Podgorbunsky A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Comparison of superionic phases for some fluorine conducting materials. *Physics Procedia*. 2012;23:94–97. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.01.024>
5. Donaldson J.D., O'Donoghue J.D. Complex tin(II) fluorides. *J. Chem. Soc.* 1964;44:271–275. <https://doi.org/10.1039/JR9640000271>
6. McDonald R., Larson A., Cromer D.T. The crystal structure of sodium pentafluorodistannate (II), NaSn_2F_5 . *Acta Cryst.* 1964;17(9):1104–1108. <https://doi.org/10.1107/S0365110X64002894>
7. Vilminot S., Bachmann R., Schulz H. Structure and conductivity in KSn_2F_5 . *Solid State Ionics*. 1983;9–10(1):559–562. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90295-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90295-3)
8. Vilminot S., Schulz H. Evidence for a new structural modification in KSn_2F_5 . *Acta Cryst. Section B: Structural Science*. 1988;44(33):233–236. <https://doi.org/10.1107/S0108768188001260>
9. Yamada K., Ahmad M.M., Ohki H., Okuda T., Ehrenberg H., Fuess H. Structural phase transition of the two-dimensional fluoride ion conductor KSn_2F_5 studied by X-ray diffraction. *Solid State Ionics*. 2004;167(3–4):301–307. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.09.004>
10. Donaldson J.D., O'Donoghue J.D., Oteng R. Formation of Complex Tin(II) Species in Molten Tin(II) Fluoride. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. 1965:3876–3879. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9650003854>
11. Berastegui P., Hull S., Eriksson S.G. A high temperature superionic phase of CsSn_2F_5 . *J. Solid State Chem.* 2010;183(2):373–378. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.11.020>
12. Zhurov V.V., Ivanov S.A. Profit Computer Program for Processing Powder Diffraction Data on an IBM PC Computer with a Graphic User Interface. *Cryst. Rep.* 1997;42:202–206.
13. Zakalyukin R.M., Levkevich E.A., Kumskov A.S., Orekhov A.S. Superionic conductor PbSnF_4 in the inner channel of SWNT. AIP Conference Proceedings. 2018;1957(1):030001. <https://doi.org/10.1063/1.5034325>
14. Fedorov P.P., Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Telin I.A., Glazunova T.Yu. Diagram of the PbF_2 - SnF_2 system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016;61(2):239–242. <https://doi.org/10.1134/S0036023616020078>
2. Sorokin N.I. SnF_3 -Based Solid Electrolytes. *Inorg. Mater.* 2004;40(9):989–997. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000041335.17098.d1>
3. Podgorbunsky A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Goncharuk V.K., Kavun V.Ya. Usoltseva T.I. Effect of fluorides of the first group elements on the ionic conductivity of SnF_2 -MF system. *Vestnik DVO RAS*. 2010;5(153):12–17 (in Russ.).
4. Podgorbunsky A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Comparison of superionic phases for some fluorine conducting materials. *Physics Procedia*. 2012;23:94–97. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.01.024>
5. Donaldson J.D., O'Donoghue J.D. Complex tin(II) fluorides. *J. Chem. Soc.* 1964;44:271–275. <https://doi.org/10.1039/JR9640000271>
6. McDonald R., Larson A., Cromer D.T. The crystal structure of sodium pentafluorodistannate(II), NaSn_2F_5 . *Acta Cryst.* 1964;17(9):1104–1108. <https://doi.org/10.1107/S0365110X64002894>
7. Vilminot S., Bachmann R., Schulz H. Structure and conductivity in KSn_2F_5 . *Solid State Ionics*. 1983;9–10(1):559–562. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90295-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90295-3)
8. Vilminot S., Schulz H. Evidence for a new structural modification in KSn_2F_5 . *Acta Cryst. Section B: Structural Science*. 1988;44(33):233–236. <https://doi.org/10.1107/S0108768188001260>
9. Yamada K., Ahmad M.M., Ohki H., Okuda T., Ehrenberg H., Fuess H. Structural phase transition of the two-dimensional fluoride ion conductor KSn_2F_5 studied by X-ray diffraction. *Solid State Ionics*. 2004;167(3–4):301–307. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.09.004>
10. Donaldson J.D., O'Donoghue J.D., Oteng R. Formation of Complex Tin(II) Species in Molten Tin(II) Fluoride. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. 1965:3876–3879. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9650003854>
11. Berastegui P., Hull S., Eriksson S.G. A high temperature superionic phase of CsSn_2F_5 . *J. Solid State Chem.* 2010;183(2):373–378. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.11.020>
12. Zhurov V.V., Ivanov S.A. Profit Computer Program for Processing Powder Diffraction Data on an IBM PC Computer with a Graphic User Interface. *Cryst. Rep.* 1997;42:202–206.
13. Zakalyukin R.M., Levkevich E.A., Kumskov A.S., Orekhov A.S. Superionic conductor PbSnF_4 in the inner channel of SWNT. AIP Conference Proceedings. 2018;1957(1):030001. <https://doi.org/10.1063/1.5034325>
14. Fedorov P.P., Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Telin I.A., Glazunova T.Yu. Diagram of the PbF_2 - SnF_2 system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016;61(2):239–242. <https://doi.org/10.1134/S0036023616020078>

Об авторах:

Закалюкин Руслан Михайлович, к.х.н., доцент кафедры электротехнических систем Института телекоммуникационных и радиотехнических систем ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); старший научный сотрудник Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 59). E-mail: rmzakalyukin@mitht.ru. Scopus Author ID 6602502445, ResearcherID O-3799-2014, <https://orcid.org/0000-0002-4398-4893>

Левкевич Екатерина Александровна, ассистент кафедры электротехнических систем Института телекоммуникационных и радиотехнических систем ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); аспирант Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 59). E-mail: levkevich@mitht.ru. Scopus Author ID 57207661566, ResearcherID Z-1981-2018, <https://orcid.org/0000-0003-2668-1783>

Николаева Анастасия Владимировна, студентка Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1, с.3). E-mail: nnik3003@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0001-9564-7736>

About the authors:

Ruslan M. Zakalyukin, Cand. Sci. (Chem.), Senior Lecturer, Department of Electrotechnical Systems, Institute of Radio Engineering and Telecommunication Systems, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia); Senior Researcher, Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics,” Russian Academy of Sciences (59, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: rmzakalyukin@mitht.ru. Scopus Author ID 6602502445, ResearcherID O-3799-2014, <https://orcid.org/0000-0002-4398-4893>

Ekaterina A. Levkevich, Teaching Assistant, Department of Electrotechnical Systems, Institute of Radio Engineering and Telecommunication Systems, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia); Postgraduate Student, Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics,” Russian Academy of Sciences (59, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: levkevich@mitht.ru. Scopus Author ID 57207661566, ResearcherID Z-1981-2018, <https://orcid.org/0000-0003-2668-1783>

Anastasia V. Nikolaeva, Student, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia) E-mail: nnik3003@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0001-9564-7736>

*Поступила: 03.06.2021; получена после доработки: 25.06.2021; принята к опубликованию: 04.10.2021.
The article was submitted: June 03, 2021; approved after reviewing: June 25, 2021; accepted for publication: October 04, 2021.*

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-438-447>



УДК 541.1+669.21/.23+669.849

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Применение импульсного тока для растворения жаропрочного сплава ЖС32-ВИ

О.В. Чернышова^{1,@}, Т.Б. Елемесов², Д.В. Дробот¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

²Институт высоких технологий, Алматы, 050012 Республика Казахстан

@Автор для переписки, e-mail: oxcher@mitht.ru

Аннотация

Цели. Выявить закономерности электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, проводимой в импульсном режиме в сернокислом электролите с концентрацией 100 г/дм³ под действием импульсного тока.

Методы. Снятие поляризационных и деполяризационных кривых с изменением длительности импульса и паузы между ними проводили с помощью электрохимического технологического комплекса ЭХК-1012 (разработан ООО ИП «Тетран»), использующего некомпенсационный способ измерения потенциала. Амплитуда импульсов тока находилась в диапазоне значений от 0 до 3.5 А (при снятии поляризационных и деполяризационных кривых), длительности импульсов изменялись от 200 до 1200 мс, пауза (задержка) между импульсами – от 50 до 500 мс, импульсы реверсивного тока отсутствовали.

Результаты. Определены параметры токовой программы, обеспечивающие максимальные значения скорости растворения сплава и выхода по току. При амплитуде импульса тока 2 А, длительности импульса тока 500 мс и продолжительности паузы между импульсами 250 мс максимальная скорость растворения сплава 0.048 г/ч·см², при этом выход по току для никеля равен 61.6% при площади анода 10 см². Предложена принципиальная технологическая схема переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, включающая анодное растворение сплава в импульсном режиме.

Выводы. Электрохимическое растворение сплава ЖС32-ВИ под действием импульсного тока способствует оптимальному соотношению скоростей растворения составляющих сплава, что обеспечивает получение катодного осадка с суммарным содержанием никеля и кобальта 97.5%.

Ключевые слова: импульсный ток, серная кислота, сплав ЖС32-ВИ, поляризационная и деполяризационная кривые, амплитуда импульса тока, длительность импульса тока, пауза между импульсами тока

Для цитирования: Чернышова О.В., Елемесов Т.Б., Дробот Д.В. Применение импульсного тока для растворения жаропрочного сплава ЖС32-ВИ. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(5):438–447. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-438-447>

RESEARCH ARTICLE

Application of pulse current for dissolution of heat-resistant GS32-VI alloy

Oxana V. Chernyshova^{1,@}, Turar B. Yelemessov², Dmitry V. Drobot¹

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²Institute of High Technologies, Almaty, 050012 Republic of Kazakhstan

Correspondence author, e-mail: oxcher@mitht.ru

Abstract

Objectives. To identify the regularities of electrochemical processing of the heat-resistant GS32-VI alloy in a sulfuric acid electrolyte with a concentration of 100 g/dm³ under the action of a pulsed current in a pulsed mode.

Methods. Using the electrochemical technological complex EHK-1012 (developed by IP Tetran) and a non-compensatory method of measuring potential, polarization and depolarization curves with a change in pulse duration and a pause between them were recorded. The current pulses had an amplitude ranging from 0 to 3.5 A (when recording the polarization and depolarization curves), pulse durations ranging from 200 to 1200 ms, and a pause (delay) between pulses ranging from 50 to 500 ms. There were no reverse current pulses.

Results. The parameters of the current program that provide the maximum values of the alloy dissolution rate and current output were determined: with a current pulse amplitude of 2 A, a current pulse duration of 500 ms, and a pause duration between pulses of 250 ms, the maximum dissolution rate of the alloy is 0.048 g/h·cm², while the current output for nickel is 61.6% with an anode area of 10 cm². The basic technological scheme for processing the heat-resistant GS32-VI alloy, which includes anodic alloy dissolution in a pulsed mode, is proposed.

Conclusions. Electrochemical dissolution of GS32-VI alloy under pulsed current action results in an optimal dissolution rate ratio of the alloy components, ensuring the production of a cathode precipitate with a total nickel and cobalt content of 97.5%.

Keywords: pulse current, sulfuric acid, GS32-VI alloy, polarization and depolarization curves, amplitude of pulse current, duration of pulse current, pause between pulse current

For citation: Chernyshova O.V., Yelemessov T.B., Drobot D.V. Application of pulse current for dissolution of heat-resistant GS32-VI alloy. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(5):438–447 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-438-447>

ВВЕДЕНИЕ

Высокая стоимость компонентов никелевых жаропрочных сплавов (рений, тантал, кобальт и др.), выработавших срок службы, обуславливает необходимость их возврата в сферу промышленного производства. Одним из эффективных и перспективных направлений в технологии переработки металлических отходов редких тугоплавких металлов являются процессы, основанные на электрохимических методах, позволяющие с высокими технологическими и экономическими показателями осуществлять регенерацию таких отходов [1–15]. В литературе описаны различные подходы решения обсуждаемой проблемы. Так, известны способы переработки, основанные на вскрытии перерабатываемого сырья растворами кислот. Как правило, наиболее распространено использование серной, соляной и азотной кислот с последующим электрохимическим выделением целевых продуктов при фиксированной плотности тока [1–5]. Другой подход, заключающийся в анодном растворении перерабатываемого металлосодержащего сырья и последующем выделении товарных продуктов из раствора электролита, описан в [6–17].

На скорость растворения и перевод продуктов в раствор при анодном растворении металлов или сплавов существенное влияние оказывает токовая программа. Заметим, что процессы анодного растворения, в которых величина используемого тока и его направление являются переменными величинами, получили распространение при переработке различных видов вторичного сырья. Подобные режимы в отличие от электрохимических процессов с постоянной величиной тока называют нестационарными режимами электролиза или нестационарным электролизом. В работах [6–11, 13] процесс растворения ведут с использованием переменного тока различных форм. Реализация процесса анодного растворения в таких условиях позволяет избежать пассивационных явлений и ведет к увеличению скорости анодного растворения.

Нестационарный электролиз, реализуемый в импульсном режиме, успешно применяют при получении покрытий, электрохимической обработке материалов [17–27]. В то же время при переработке вторичного сырья его использование ограничено, несмотря на более высокие характеристики электрохимических процессов.

Целью работы явилось выявление закономерностей электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, проводимой в импульсном режиме в серноокислом электролите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое растворение сплава состава (мас. %) Re – 4.0; Co – 9.3; W – 8.6; Y – 0.005;

La – 0.005; Al – 6.0; Cr – 5.0; Ta – 4.0; Nb – 1.6; Mo – 1.1; C – 0.16; B – 0.15; Ce – 0.025, Ni – 60.0 и снятие поляризационных и деполяризационных кривых проводили с помощью электрохимического технологического комплекса ЭХК-1012 (разработан ООО ИП «Тетран»), использующего некомпенсационный способ измерения потенциала [28]. Электрод сравнения – хлоридсеребряный.

Токовая диаграмма при снятии поляризационных и деполяризационных кривых: амплитуда импульсов тока – 0–3.5 А, длительности импульсов изменялись от 200 до 1200 мс, пауза (задержка) между импульсами – от 50 до 500 мс, импульсы реверсивного тока отсутствуют (рис. 1).

Электрохимическая ячейка представляла собой емкость из фторопласта объемом 300 мл, анод – фрагмент лопасти лопатки из жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, площадью $S = 10 \text{ см}^2$, катод – титановая (BT1-0) пластина, площадью $S = 9.5 \text{ см}^2$.

Убыль массы электрода определяли на аналитических весах ANDGR-300 с классом точности $\pm 0.0001 \text{ г}$. Процесс вели при температуре 20–25 °С. Элементный анализ проводили с использованием ИСР масс-спектрометра для изотопного и элементного анализа ELAN DRC-e (PerkinElmer, Канада).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании литературных данных и ранее проведенных исследований выявлена целесообразность применения кислых электролитов на основе серной и азотной кислот для переработки жаропрочных сплавов на никелевой основе [1, 4, 5, 9, 10, 13, 14]. Нами выбрана серная кислота с концентрацией 100 г/дм^3 , что обеспечивает высокую скорость растворения сплава с получением катодного никельсодержащего продукта. Меньшая концентрация кислоты ведет к снижению скорости растворения сплава (менее $0.030 \text{ г/ч}\cdot\text{см}^2$), при концентрациях серной кислоты 250 г/дм^3 и выше растет вероятность увеличения количества анодного шлама.

Основным преимуществом импульсного электролиза является возможность резкого изменения потенциала электрода, который существенно влияет на стадию переноса заряда, адсорбцию и кристаллизацию, кинетику процесса в целом и определяет протекание той или иной электрохимической реакции.

При использовании импульсного тока значимыми параметрами являются: длительность и амплитуда импульса, пауза между импульсами, наличие реверсивного импульса. Для оценки влияния этих параметров на процесс электрохимического растворения жаропрочного сплава ЖС32-ВИ были сняты анодные поляризационные кривые с изменением длительности импульса и паузы между ними. Кривые деполяризации снимаются после импульса тока

и показывают динамику изменения величины потенциала электрода.

Импульсный ток в отличие от постоянного позволяет эффективно воздействовать на электродные процессы. Крутой передний фронт импульсов обеспечивает более быстрое возрастание электродного потенциала от минимального значения до максимального (рис. 1). В результате этого обеднение электролита вблизи электрода происходит быстрее, линии тока перераспределяются, что ведет к осаждению более плотных мелкокристаллических осадков на катоде и получению более мелких частиц анодного шлама в случае использования растворимых анодов гетерофазного состава. Можно предполагать, что это характерно и для сплава ЖС-32 ВИ при анодном растворении, поскольку этот сплав – многокомпонентный, гетерофазный. Главными элементами его фазового состава являются дисперсные (<0.5 мкм) частицы γ^1 -фазы на основе упорядоченного интерметаллического соединения Ni_3Al (сверхструктура L12) и сложнлегированный никелевый γ -твердый раствор, а также карбидные и боридные фазы различного типа [29]. В то же время крутой спад прямых импульсов вызывает увеличение размаха колебаний потенциала, что влияет и на структуру осадков, и на отдельные показатели процесса электролиза.

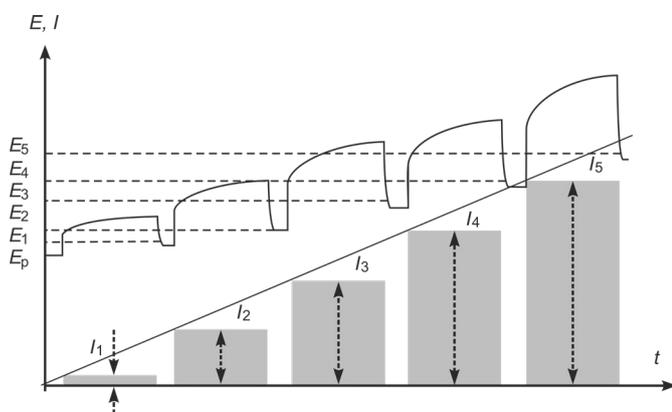


Рис. 1. Токвая диаграмма для снятия поляризационных и деполяризационных кривых.

Fig. 1. Current diagram for polarization and depolarization curves.

На рис. 2 и 3 приведены поляризационные и деполяризационные кривые, соответственно, которые снимали в импульсном гальванодинамическом режиме.

Из полученных зависимостей формы поляризационных кривых от длительности импульса видно (рис. 2), что при времени поляризации 200–300 мс форма поляризационной кривой имеет сглаженный вид. При увеличении длительности импульса тока до 500 мс на поляризационной кривой появляется горизонтальная площадка, соответствующая максимальной

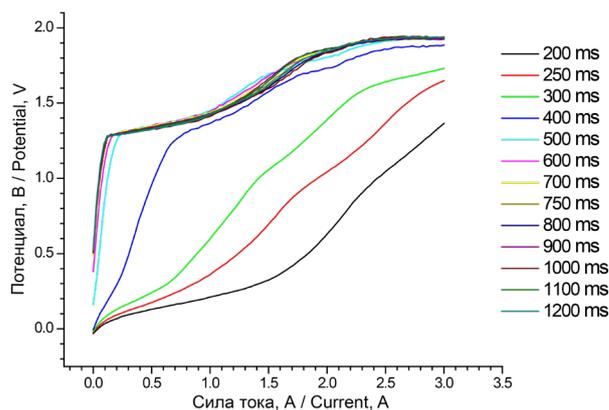


Рис. 2. Поляризационные кривые растворения сплава ЖС32-ВИ в сернокислом электролите с концентрацией 100 г/дм³ при различной длительности импульса и паузой 250 мс.

Fig. 2. Polarization curves of GS32-VI alloy dissolution in a sulfuric acid electrolyte with a concentration of 100 g/dm³ at different pulse durations and a pause of 250 ms.

скорости растворения сплава. Дальнейшее увеличение длительности импульса (до 1200 мс) не приводит к заметным изменениям формы поляризационных кривых.

Описанные зависимости влияния длительности импульса тока на форму поляризационных кривых подтверждаются полученными зависимостями для деполяризационных кривых. При длительностях импульса тока 400–500 мс на деполяризационных кривых отчетливо видны участки, отвечающие различным электрохимическим процессам (рис. 3).

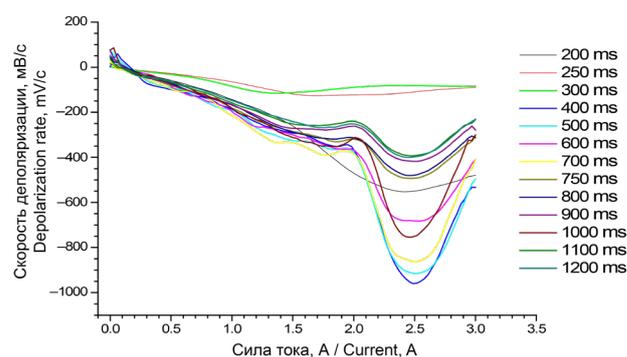


Рис. 3. Деполяризационные кривые растворения сплава ЖС32-ВИ в сернокислом электролите с концентрацией 100 г/дм³ при различной длительности импульса и паузой 250 мс.

Fig. 3. Depolarization curves of GS32-VI alloy dissolution in a sulfuric acid electrolyte with a concentration of 100 g/dm³ at different pulse durations and a pause of 250 ms.

Чтобы сделать более наглядными участки, соответствующие протеканию различных электрохимических процессов, на рис. 4 приведены поляризационная и деполяризационные кривые растворения сплава ЖС-32ВИ в сернокислом электролите с концентрацией 100 г/дм³, длительностью импульса 500 мс и задержкой 250 мс.

I область: $E = 0.18-1.78$ В – происходит растворение фазы сложнлегированного никелевого γ -твердого раствора;

II область: $E = 1.78-1.91$ В – растворение γ^1 -фазы на основе упорядоченного интерметаллического соединения Ni₃Al;

III область: $E \geq 1.91$ В – выделение кислорода через образование промежуточных неустойчивых оксидов.

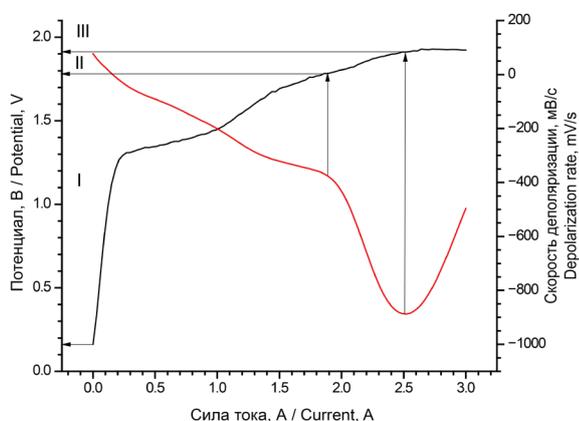


Рис. 4. Поляризационная и деполяризационная кривые растворения сплава ЖС32-ВИ в сернокислом электролите с концентрацией 100 г/дм³, длительностью импульса 500 мс и задержкой 250 мс.

Fig. 4. Polarization and depolarization curves of GS32-VI alloy dissolution in the sulfuric acid electrolyte at a concentration of 100 g/dm³, 500 ms pulse duration, and a delay of 250 ms.

Аналогичные зависимости получены и для установления влияния длительности паузы между импульсами на форму поляризационных и деполяризационных кривых (рис. 5, 6). Пауза в импульсном электролизе оказывает существенное влияние на процесс осаждения металла и качество получаемых катодных осадков. В зависимости от длительности паузы происходит полное или частичное выравнивание концентрации ионов в приэлектродном пространстве за счет миграции. Возможна также и пассивация поверхности электрода, заключающаяся в окислении поверхности или адсорбции на активных участках поверхности электродов примесей, содержащихся в растворе электролита.

При растворении сплава ЖС-32ВИ в сернокислом электролите с концентрацией 100 г/дм³ с использованием импульсного тока установлено, что при

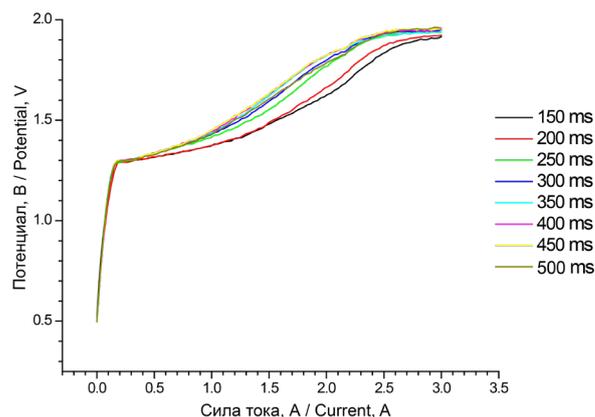


Рис. 5. Поляризационные кривые растворения сплава ЖС32-ВИ в сернокислом электролите с концентрацией 100 г/дм³, длительностью импульса 500 мс и различным временем паузы.

Fig. 5. Polarization curves of GS32-VI alloy dissolution in a sulfuric acid electrolyte with a concentration of 100 g/dm³, a pulse duration of 500 ms, and different pause times.

длительности импульса 500–700 мс и паузе между импульсами 250 мс достигается высокая скорость растворения сплава. Соотношение скоростей растворения никеля, кобальта и рения обеспечивает получение катодного осадка с содержанием суммы никеля и кобальта не менее 90%.

Верхний предел амплитуды импульса тока при анодном растворении сплава ограничен величиной 2.5 А (при площади анода $S = 10$ см²): превышение этой величины ведет к протеканию нежелательного

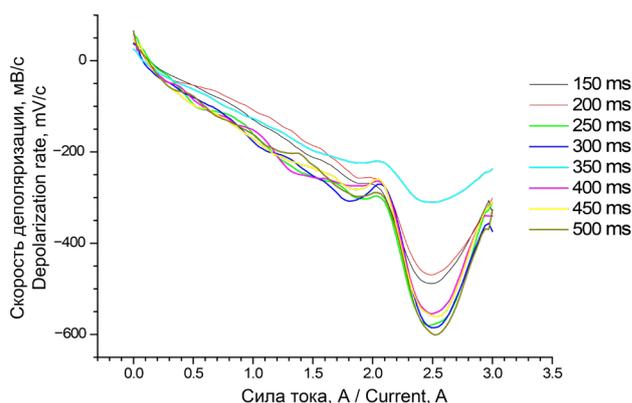


Рис. 6. Деполяризационные кривые растворения сплава ЖС32-ВИ в сернокислом электролите с концентрацией 100 г/дм³, длительностью импульса 500 мс и различным временем паузы.

Fig. 6. Depolarization curves of GS32-VI alloy dissolution in a sulfuric acid electrolyte with a concentration of 100 g/dm³, a pulse duration of 500 ms, and different pause times.

процесса – выделению кислорода, что снижает выход по току. Оптимальная величина амплитуды импульса тока определяется исходя из максимальной скорости растворения сплава в сочетании с высоким выходом по току никеля, являющегося основой сплава ЖС32-ВИ.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по влиянию амплитуды импульса тока на скорость анодного растворения сплава ЖС32-ВИ в сернокислом электролите с концентрацией 100 г/дм³. Для каждого эксперимента использовали новый анод, представляющий собой фрагмент лопасти лопатки из жаропрочного сплав ЖС32-ВИ площадью $S = 10 \text{ см}^2$.

Скорость растворения сплава v рассчитывали по потере массы растворяемого сплава согласно формуле:

$$v = (m_1 - m_2) / S \cdot t^{-1},$$

где m_1 – исходная масса растворяемого образца, m_2 – масса образца после электрохимического растворения, S – рабочая площадь электрода, t – время процесса.

Основываясь на полученных данных, выбраны следующие параметры проведения технологического процесса переработки сплава ЖС32-ВИ электрохимическим способом: амплитуда импульса тока – 2 А (при площади анода $S = 10 \text{ см}^2$), длительность импульса тока – 500 мс, пауза между импульсами – 250 мс.

Суммарно переработано в сернокислом электролите с концентрацией 100 г/дм³ в импульсном гальваностатическом режиме 97.56 г жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, по окончании получено 55.08 г катодного осадка и 27.32 г анодного шлама, химический состав которых суммирован в табл. 2.

Таким образом, в анодном шламе концентрируются тугоплавкие металлы – ниобий, тантал, молибден и вольфрам, в электролит переходит частично

Таблица 1. Влияние параметров токовой программы на скорость анодного растворения сплава ЖС32-ВИ
Table 1. Influence of current program parameters on the anodic dissolution rate of GS32-VI alloy

Параметр Parameter	Значение Value	Концентрация никеля, $C(\text{Ni})$, г/дм ³ Nickel concentration, $C(\text{Ni})$, g/dm ³	Скорость растворения сплава, г/ч·см ² Dissolution rate of the alloy, g/h·cm ²	Выход по току никеля, $\eta(\text{Ni})$, % Current yield of nickel, $\eta(\text{Ni})$, %
Длительность импульса тока – 500 мс, длительность паузы между импульсами – 250 мс Current pulse duration—500 ms, pause time between pulses—250 ms				
Амплитуда импульса тока, А Amplitude of current pulse, А	0.5	9.75	0.027	60.5
	1.0	9.33	0.038	60.1
	1.5	10.20	0.042	62.5
	2.0	14.05	0.048	61.8
	2.5	15.12	0.054	57.2
Амплитуда импульса тока – 2.0 А, длительность паузы между импульсами – 250 мс Amplitude of current pulse—2.0 A, pause time between pulses—250 ms				
Длительность импульса тока, мс Current pulse duration, ms	200	9.90	0.020	61.,8
	500	10.44	0.038	63.8
	700	11.03	0.038	59.4
	900	12.34	0.044	53.2
	1200	14.75	0.048	49.9
Амплитуда импульса тока – 2.0 А, длительность импульса тока – 500 мс Current pulse amplitude—2.0 A, current pulse duration—500 ms				
Длительность паузы между импульсами, мс Pause time between pulses, ms	150	9.75	0.028	59.5
	250	9.33	0.036	61,1
	350	10.20	0.026	60.5
	450	14.05	0.020	56.8
	500	15.12	0.015	52.2

Таблица 2. Химический состав катодного осадка и анодного шлама, полученных при анодном растворении сплава ЖС32-ВИ
 Table 2. Chemical composition of cathode deposit and anode sludge obtained during the anodic dissolution of GS32-VI alloy

Элементы Elements	Катодный осадок Cathode deposit		Анодный шлам Anode sludge	
	г	%	г	%
Ni	46.58	84.57	6.96	25.49
Co	7.20	13.07	0.54	1.98
Cr	1.03	1.87	1.43	5.23
Re	0.22	0.39	3.01	11.02
Al	0.05	0.10	0.49	1.79
Nb	–	–	1.59	5.82
Mo	–	–	1.05	3.84
Ta	–	–	3.88	14,20
W	–	–	8.37	30.63

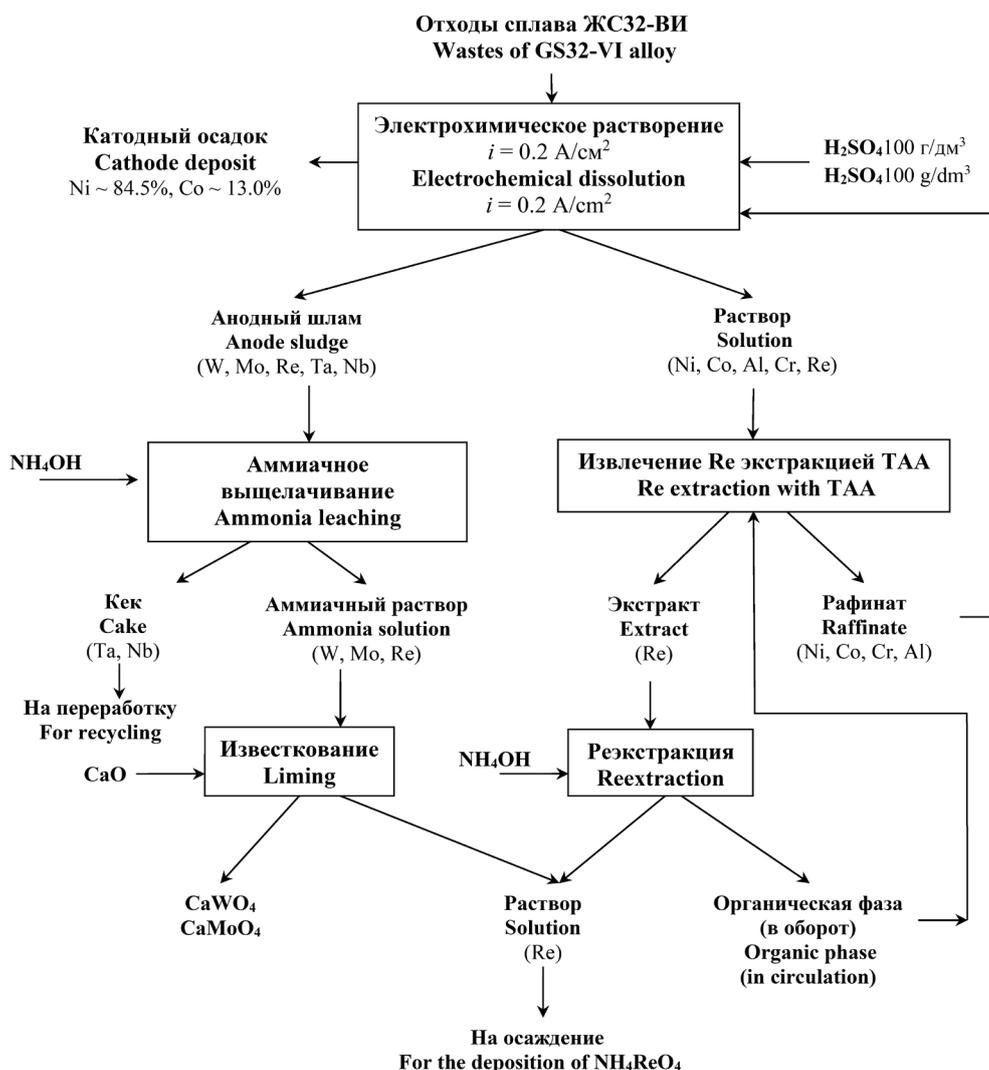


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ.
 Fig. 7. The basic technological processing scheme for the heat-resistant GS32-VI alloy.

кобальт и рений и основное количество алюминия, хрома и никеля. Следует отметить, что использование электрохимической переработки при импульсном токе позволяет сконцентрировать рений в анодном шламе – его содержание составляет 77% от исходного количества, поступившего на переработку. Анодный шлак легко отделяется фильтрованием от раствора электролита (в отличие от анодного шлама, полученного на прямом токе в гальваностатическом режиме при прочих равных условиях): 90% частичек анодного шлама имеют размер от 146 до 510 мкм. Полученный анодный шлак может быть переработан известными методами [30], например, аммиачным выщелачиванием с переводом рения, вольфрама и молибдена в раствор с последующим осаждением искусственного шеелита и образованием ренийсодержащего раствора, из которого получают другой товарный продукт – перренат аммония (или калия).

Суммарное содержание никеля и кобальта в катодном осадке составляет 97.5%.

На основании исследований предложена принципиальная технологическая схема комплексной переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано влияние параметров импульсного тока (амплитуда, длительность импульса, пауза

между импульсами) на скорость электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ.

2. Установлено, что при токовой программе: амплитуда импульса тока – 2 А (при площади анода $S = 10 \text{ см}^2$), длительность импульса тока – 500 мс, пауза между импульсами – 250 мс, достигается максимальная скорость растворения сплава $0.048 \text{ г/ч}\cdot\text{см}^2$; выход по току для никеля составляет 61.6%.

3. При проведении электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ импульсным током достигается оптимальное соотношение скоростей растворения составляющих сплава, что обеспечивает получение катодного осадка с суммарным содержанием никеля и кобальта 97.5%.

Предложена принципиальная технологическая схема переработки сплава ЖС32-ВИ.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lutz L.J., Parker S.A., Stephenson J.B. Recycling of Contaminated Superalloy Scrap via Electrochemical Processing. *TMS Annual Meeting*. 1993:1211–1220.
2. Prasad V.S., Rao S.A., Prakash U., et al. Recycling of Superalloy Scrap through Electro Slag Remelting. *ISIJ International*. 1996;36(12):1459–1464. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.1459>
3. Rao S.R. (Ed.). *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. V. 7. Elsevier Science; 2006. 580 p. [https://doi.org/10.1016/s0713-2743\(06\)x8083-2](https://doi.org/10.1016/s0713-2743(06)x8083-2)
4. Sibley S.F. (Ed.). *Flow studies for recycling metal commodities in the United States*. Reston, Virginia: US Geological Survey; 2004. V. 1196. <https://doi.org/10.3133/cir1196>
5. Worrell E., Reuter M.A. *Handbook of Recycling: State of the art for Practitioners, Analysts, and Scientists*. Elsevier; 2014. 600 p.
6. Палант А.А., Брюквин В.А., Левин А.М., Левчук О.М. Комплексная электрохимическая технология переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений, вольфрам, тантал, ниобий и другие ценные металлы. *Металлы*. 2014;(1):25–27.
7. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М., Палант А.В., Левин А.М. *Способ электрохимической переработки металлургических отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений*: Пат. 2401312 РФ. Заявка № 2009113255/02; заявл. 09.04.2009; опубл. 10.10.2010. Бюл. 28.

REFERENCES

1. Lutz L.J., Parker S.A., Stephenson J.B. Recycling of Contaminated Superalloy Scrap via Electrochemical Processing. *TMS Annual Meeting*. 1993: 1211–1220.
 2. Prasad V.S., Rao S.A., Prakash U., et al. Recycling of Superalloy Scrap through Electro Slag Remelting. *ISIJ International*. 1996;36(12):1459–1464. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.1459>
 3. Rao S.R. (Ed.). *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. V. 7. Elsevier Science; 2006. 580 p. [https://doi.org/10.1016/s0713-2743\(06\)x8083-2](https://doi.org/10.1016/s0713-2743(06)x8083-2)
 4. Sibley S.F. (Ed.). *Flow studies for recycling metal commodities in the United States*. Reston, Virginia: US Geological Survey; 2004. V. 1196. <https://doi.org/10.3133/cir1196>
 5. Worrell E., Reuter M.A. *Handbook of Recycling: State of the art for Practitioners, Analysts, and Scientists*. Elsevier; 2014. 600 p.
 6. Palant A.A., Bryukvin V.A., Levin A.M., Levchuk O.M. Combined electrochemical processing of the wastes of nickel superalloys containing rhenium, tungsten, tantalum, niobium and other precious metals. *Russ. Metall.* 2014;2014(1):20–22. <https://doi.org/10.1134/S0036029514010108>
- [Original Russian Text: Palant A.A., Bryukvin V.A., Levin A.M., Levchuk O.M. Combined electrochemical processing of the wastes of nickel superalloys containing rhenium, tungsten, tantalum, niobium and other precious metals. *Metally*. 2014;(1):25–27 (in Russ.).]

8. Stoller V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel J., et al. *Process for electrochemical decomposition of superalloys*: Pat. 10155791 DE. Publ. 17.07.2003.
9. Krynitz U., Olbrich A., Kummer W., Schloh M. *Method for the decomposition and recovery of metallic constituents from superalloys*: Pat. 5776329 USA. Publ. 07.07.1998.
10. Stoller V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel J., et al. *Electrochemical dissolution process for disintegrating superalloy scraps*: Pat. 1312686 EP. Publ. 16.01.2008.
11. Srivastava R., Kim M., Lee J., et al. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. *J. Mate. Sci.* 2014;49(14):4671–4686. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8219-y>
12. Шипачев В.А. Некоторые технологические приемы выделения и очистки рения из жаропрочных сплавов. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012;20(3):365–368.
13. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М. и др. Комплексная электрохимическая переработка металлических отходов ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава в сернокислых электролитах. *Электromеталлургия*. 2010;(7):29–33.
14. Петрова А.М., Касиков А.Г., Громов П.Б., Калинин В.Т. Извлечение рения из отходов сложнoleгированных жаропрочных сплавов на основе никеля. *Цветные металлы*. 2011;(11):39–43.
15. Чернышова О.В., Дробот Д.В., Чернышов В.И., Махонько М.В. *Способ извлечения никеля при электрохимической переработке жаропрочных никелевых сплавов*: Пат. 2542182 РФ. Заявка № 201345573/02; заявл. 11.10.2013; опубл. 20.02.2015. Бюл. № 5.
16. Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Яхияева Ж.Е. Электрохимическая переработка техногенных отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов в сернокислых растворах. *Цветные металлы*. 2017;(10):69–74. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.10.08>
17. Agapova L.Y., Kilibayeva S.K., Abisheva Z.S., Sharipova A.S. Complex electrochemical processing of technogenic wastes of rhenium-containing heat-resistant nickel alloys. *Non-ferrous metals*. 2020;(1):24–30. <https://doi.org/10.17580/nfm.2020.01.04>
18. Фролова И.И., Соловьева Н.Д., Рыбалкина И.П., Попова Н.Е. Использование нестационарных режимов при электроосаждении никелевых покрытий. *Перспективные материалы*. 2015;(7):58–63.
19. Выпирайло С.Ю., Киреева С.Н., Киреев С.Ю. Электрохимическое осаждение покрытий оловом с использованием импульсного электролиза. *Вестник Пензенского государственного университета*. 2015;3(11):128–132.
20. Михедова Е.В., Черник А.А., Жарский И.М., Яскельчик В.В. Электрохимическое осаждение желтой латуни в условиях импульсного электролиза. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. 2014;(3):48–52.
21. Spanou S., Pavlatou E.A. Pulse electrodeposition of Ni/nano-TiO₂ composites: effect of pulse frequency on deposits properties. *J. Appl. Electrochem.* 2010;40(7):1325–1336. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0080-3>
22. Seza A., Jafarian H.R., Hasheminiasari M., Aliofkhaezai M. Effect of duty cycle on corrosion resistance and mechanical properties of tertiary Al₂O₃/Y₂O₃/Graphene pulsed electrodeposited Ni-based nano-composite. *Procedia Mater. Sci.* 2015;11:576–582. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.077>
23. Atourki L., Bouabid K., Ihalane E., L. Alahyane L., et al. Pulse electrodeposition of ZnO for thin absorber solar cells. *Energy Procedia*. 2014;50:376–382. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.045>
7. Palant AA, Bryukvin VA, Levchuk OM, Palant AV, Levin AM. *Method of electrochemical treatment of heatproof nickel alloy metal wastes that contain rhenium*: Pat. 2401312 RF. Publ. 10.10.2010.
8. Stoller V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel J., et al. *Process for electrochemical decomposition of superalloys*: Pat. 10155791 DE. Publ. 17.07.2003.
9. Krynitz U., Olbrich A., Kummer W., Schloh M. *Method for the decomposition and recovery of metallic constituents from superalloys*: Pat. 5776329 USA. Publ. 07.07.1998.
10. Stoller V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel J., et al. *Electrochemical dissolution process for disintegrating superalloy scraps*: Pat. 1312686 EP. Publ. 16.01.2008.
11. Srivastava R., Kim M., Lee J., et al. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. *J. Mate. Sci.* 2014;49(14):4671–4686. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8219-y>
12. Shipachev V.A. Some Processing Techniques for Rhenium Isolation and Purification from Refractory Alloys. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*. 2012;20(3):323–326.
13. Palant A.A., Bryukvin V.A., Levchuk O.M., et al. Complex electrochemical processing of metallic rhenium-containing wastes of heat-temperature nickel alloy in sulphate electrolytes. *Electrometallurgiya = Electrometallurgy*. 2010;(7):29–33 (in Russ.).
14. Petrova A.M., Kasikov A.G., Gromov P.B., Kalinnikov V.T. Rhenium recovery from nickel-based complex heat-resistant alloys. *Tsvetnye metally = Non-Ferrous Metals*. 2011;(11):39–43 (in Russ.).
15. Chernyshova O.V., Drobot D.V., Chernyshov V.I., Makhon'ko M.V. *Method of nickel recovery at electrochemical processing of heat-resistant nickel alloys*: Pat. 2542182 RF. Publ. 20.02.2015 (in Russ.).
16. Agapova L. Ya., Abisheva Z. S., Kilibaeva S. K., Yakhiyaeva Zh. E. Electrochemical processing of technogenic wastes of rhenium-containing heat-resistant nickel alloys in sulfuric acid solutions. *Tsvetnye Metally*. 2017;(10):69–74 (in Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.10.08>
17. Agapova L.Y., Kilibayeva S.K., Abisheva Z.S., Sharipova A.S. Complex electrochemical processing of technogenic wastes of rhenium-containing heat-resistant nickel alloys. *Non-ferrous metals*. 2020;(1):24–30. <https://doi.org/10.17580/nfm.2020.01.04>
18. Frolova I.I., Solov'eva N.D., Rybalkina I.P., Popova N.E. Use of non-stationary modes in electrodeposition of nickel coatings. *Perspektivnyye materialy*. 2015;(7):58–63 (in Russ.).
18. Vypirailo S.Yu., Kireeva S.N., Kireev S.Yu. Electrochemical deposition of tin coatings using pulsed electrolysis. *Vestnik Penz. Gos. Un-ta = Vestnik of Penza State University*. 2015;3(11):128–132 (in Russ.).
20. Mikhedova E.V., Chernik A.A., Zharskii I.M., Yaskel'chik V.V. Electrochemical deposition of yellow brass under pulse electrolysis conditions. *Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*. 2014;(3):48–52 (in Russ.).
21. Spanou S., Pavlatou E.A. Pulse electrodeposition of Ni/nano-TiO₂ composites: effect of pulse frequency on deposits properties. *J. Appl. Electrochem.* 2010;40(7):1325–1336. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0080-3>
22. Seza A., Jafarian H.R., Hasheminiasari M., Aliofkhaezai M. Effect of duty cycle on corrosion resistance and mechanical properties of tertiary Al₂O₃/Y₂O₃/Graphene pulsed electrodeposited Ni-based nano-composite. *Procedia Mater. Sci.* 2015;11:576–582. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.077>

24. Xu Z., Jia L., Zhu D., Qu N., *et al.* Electrochemical machining of burn-resistant Ti₄O alloy. *Chinese Journal of Aeronautics (CJA)*. 2015;28(4):1263–1272. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2015.05.007>
25. Vazquez-Arenas J., Treeratanaphitak T., Pritzker M. Formation of Co–Ni alloy coatings under direct current, pulse current and pulse-reverse plating conditions. *ELECTROCHIM. ACTA*. 2012;62:63–72. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.085>
26. Xia F., Xu H., Liu C., Wang J., *et al.* Microstructures of Ni–AlN composite coatings prepared by pulse electrodeposition technology. *Appl. Surf. Sci.* 2013;271:7–11. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.064>
27. Chen Y.I., Chen P., Lin H., Li X. Effect of Selected Process Parameters on Efficiency Enhancement of Electrochemical Etching and Polishing of Tungsten under Forced Convection. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020;15(11):10955–10970. <http://doi.org/10.20964/2020.11.72>
28. Гайдаренко О.В., Чернышов В.И., Чернышов Ю.И. Способ измерения потенциала рабочего электрода электрохимической ячейки под током: Пат. № 2106620 РФ. Заявка № 9610873225Ж заявл. 26.04.1996; опубл. 10.03.1998. 1998.
29. Каблов Е.Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов, содержащих рений. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. 2005;46(3):155–167.
30. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. *Металлургия рения*. М.: Наука; 2007. 298 с. ISBN 5-02-034116-9
23. Atourki L., Bouabid K., Ihalane E., L. Alahyane L., *et al.* Pulse electrodeposition of ZnO for thin absorber solar cells. *Energy Procedia*. 2014;50:376–382. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.045>
24. Xu Z., Jia L., Zhu D., Qu N., *et al.* Electrochemical machining of burn-resistant Ti₄O alloy. *Chinese Journal of Aeronautics (CJA)*. 2015;28(4):1263–1272. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2015.05.007>
25. Vazquez-Arenas J., Treeratanaphitak T., Pritzker M. Formation of Co–Ni alloy coatings under direct current, pulse current and pulse-reverse plating conditions. *ELECTROCHIM. ACTA*. 2012;62:63–72. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.085>
26. Xia F., Xu H., Liu C., Wang J., *et al.* Microstructures of Ni–AlN composite coatings prepared by pulse electrodeposition technology. *Appl. Surf. Sci.* 2013;271:7–11. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.064>
27. Chen Y.I., Chen P., Lin H., Li X. Effect of Selected Process Parameters on Efficiency Enhancement of Electrochemical Etching and Polishing of Tungsten under Forced Convection. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020;15(11):10955–10970. <http://doi.org/10.20964/2020.11.72>
28. Gaidarenko O.V., Chernyshov V.I., Chernyshov Yu.I. *Method for measuring potential of live main electrode of electrochemical*: Pat. 2106620 RF. Publ. 10.03.1998 (in Russ.).
29. Kablov E.N. Physicochemical and technological features of production of high-temperature rhenium containing alloys. *Moscow University Bulletin*. 2005;60(3):16–28.
30. Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M. *Metallurgiya reniya (Metallurgy of rhenium)*. Moscow: Nauka; 2007. 298 p. (in Russ.). ISBN 5-02-034116-9

Об авторе:

Чернышова Оксана Витальевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, 86). E-mail: oxcher@mitht.ru. Scopus Author ID 8961258100, <https://orcid.org/0000-0003-0543-7474>

Елемесов Турар Берикович, младший научный сотрудник лаборатории нового оборудования и материалов Института высоких технологий (050012, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, д. 168). E-mail: baseke@mail.ru

Дробот Дмитрий Васильевич, д.х.н., профессор, профессор кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, 86). E-mail: dvdrobot@mail.ru. Scopus Author ID 35580931100, Researcher ID AAR-3711-2019, <https://orcid.org/0000-0003-1702-9435>

About the author:

Oxana V. Chernyshova, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: oxcher@mitht.ru. Scopus Author ID 8961258100, <https://orcid.org/0000-0003-0543-7474>

Turarb. Yelemessov, Junior Researcher, Laboratory of New Equipment and Materials. Institute of High Technologies (168, Bogenbai Batyr st., Almaty, 050012, Republic of Kazakhstan). E-mail: baseke@mail.ru

Dmitry V. Drobot, Dr. Sci. (Chem.), Professor, K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: dvdrobot@mail.ru. Scopus Author ID 35580931100, Researcher ID AAR-3711-2019, <https://orcid.org/0000-0003-1702-9435>

*Поступила: 20.09.2021; получена после доработки: 01.10.2021; принята к опубликованию: 18.10.2021.
The article was submitted: September 20, 2021; approved after reviewing: October 01, 2021; accepted for publication: October 18, 2021.*

ИСПРАВЛЕНИЯ

ERRATUM

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-448-449>

Исправление к статье «Энергоемкость углеводородов в жидком и твердом состояниях»

Г.Я. Кабо, Л.А. Кабо, Л.С. Карпушенкова, А.В. Блохин

Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies. 2021;16(4):273–286

На странице 276 в разделе Таблица 1 вместо

Таблица 1. Инкременты энтальпий сгорания атомов С и Н для углеводородов C_nH_m
 Table 1. Increments of the enthalpies of combustion of C and H atoms in C_nH_m hydrocarbons

$-\Delta_c H^B (C), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{gross}} (C), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta_c H^B (H), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{gross}} (H), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta_c H^H (C), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{net}} (C), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta_c H^H (H), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{net}} (H), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
435.687	110.675	435.687	88.675
$-\Delta_c H^B (C), \text{МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{gross}} (C), \text{МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta_c H^B (H), \text{МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{gross}} (H), \text{МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta_c H^H (C), \text{МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{net}} (C), \text{МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta_c H^H (H), \text{МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{net}} (H), \text{МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
36.275	109.83	36.275	87.977

следует читать:

Таблица 1. Инкременты энтальпий сгорания атомов С и Н для углеводородов C_nH_m
 Table 1. Increments of the enthalpies of combustion of C and H atoms in C_nH_m hydrocarbons

$-\Delta_c H^B (C), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{gross}} (C), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta_c H^B (H), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{gross}} (H), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta_c H^H (C), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{net}} (C), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta_c H^H (H), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{net}} (H), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
435.687	110.675	435.687	88.675
$-\Delta_c H^B (C), \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{gross}} (C), \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$	$-\Delta_c H^B (H), \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{gross}} (H), \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$	$-\Delta_c H^H (C), \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{net}} (C), \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$	$-\Delta_c H^H (H), \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{net}} (H), \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$
36.275	109.83	36.275	87.977

Оригинальная статья может быть найдена <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-273-286>

Erratum to the article: “Energy intensity of hydrocarbons in liquid and solid states”

Gennady J. Kabo, Lubov A. Kabo, Larisa S. Karpushenkava, Andrey V. Blokhin

Tonkie khimicheskie tekhnologii = Fine Chemical Technologies. 2021;16(4):273–286 (Russ., Eng.).

Page 276, in **Table 1** instead of

Table 1. Increments of the enthalpies of combustion of C and H atoms in C_nH_m hydrocarbons

$-\Delta_c H^{\text{gross}}(\text{C}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H^{\text{gross}}(\text{H}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H^{\text{net}}(\text{C}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H^{\text{net}}(\text{H}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
435.687	110.675	435.687	88.675
$-\Delta_c H^{\text{gross}}(\text{C}), \text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H^{\text{gross}}(\text{H}), \text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H^{\text{net}}(\text{C}), \text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H^{\text{net}}(\text{H}), \text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
36.275	109.83	36.275	87.977

should read:

Table 1. Increments of the enthalpies of combustion of C and H atoms in C_nH_m hydrocarbons

$-\Delta_c H^{\text{gross}}(\text{C}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H^{\text{gross}}(\text{H}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H^{\text{net}}(\text{C}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H^{\text{net}}(\text{H}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
435.687	110.675	435.687	88.675
$-\Delta_c H^{\text{gross}}(\text{C}), \text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	$-\Delta_c H^{\text{gross}}(\text{H}), \text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	$-\Delta_c H^{\text{net}}(\text{C}), \text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	$-\Delta_c H^{\text{net}}(\text{H}), \text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
36.275	109.83	36.275	87.977

The original article can be found under <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-273-286>

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом
университете.
119454, РФ, Москва, пр-кт Вернадского, д. 78.
Подписано в печать 31.10.2021.
Формат 60×90/8. Печать цифровая.
Уч.-изд. листов 9.75.
Тираж 100 экз. Заказ № 863.
Цена 1074.50 руб.

Printed in MIREA – Russian Technological
University.
78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.
Signed to print on *October 31, 2021*.
Format 60×90/8. Digital print.
C.p.l. 9.75.
100 copies. Order No. 863.
Price: RUR 1074.50.

