

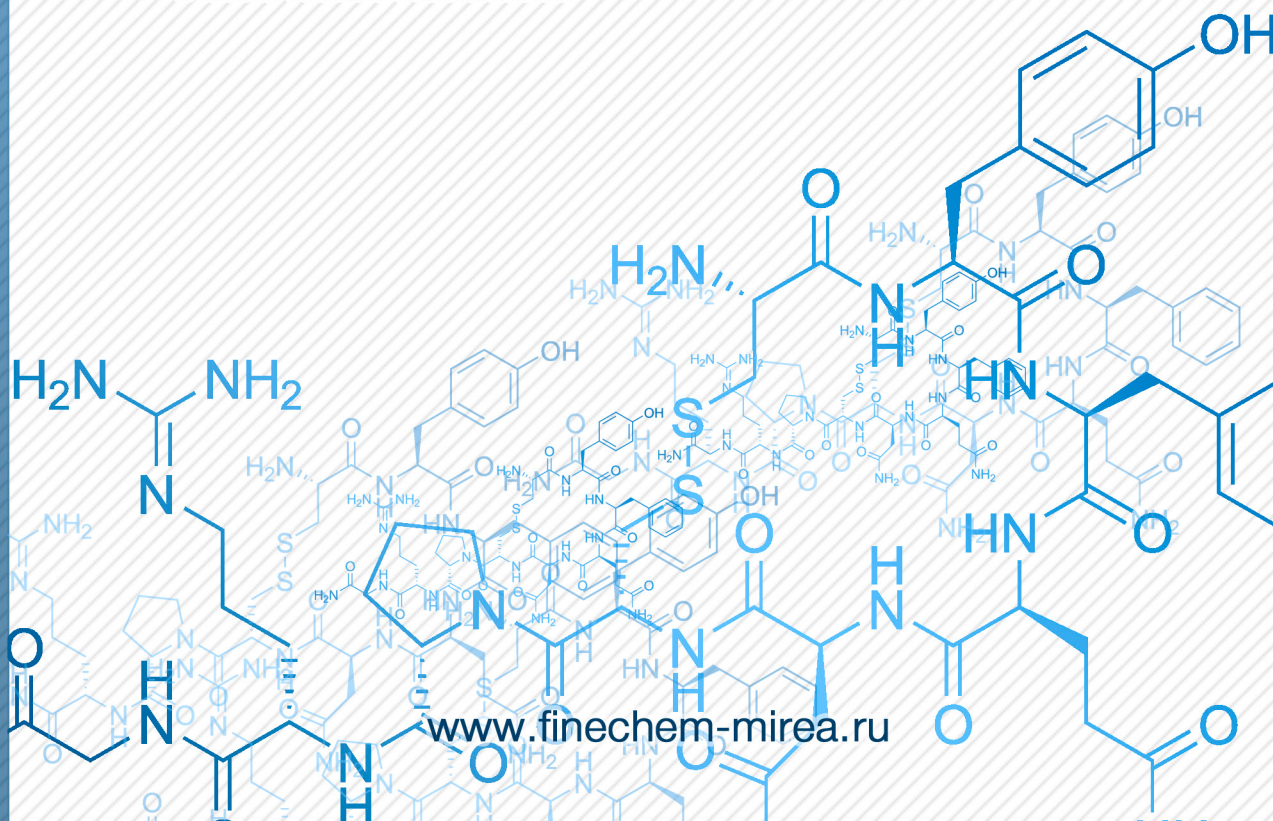
ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | 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

18(5)

2023





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
- | Биохимия и биотехнология
- | 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 18, № 5, 2023

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
Vol. 18, No. 5, 2023

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5>
www.finechem-mirea.ru

**Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
2023, том 18, № 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, биохимию и биотехнологию, 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-т 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:

Тимошенко Андрей Всеволодович – д.т.н., к.х.н.,
профессор, МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 56576076700,
ResearcherID Y-8709-2018,
<https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>,
timoshenko@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, Scopus Author ID 57194217518,
ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>,
durakov@mirea.ru

Редакция:

Зав. редакцией	к.т.н. Г.Д. Середина
Научные редакторы	д.х.н., проф. Т.М. Буслаева д.х.н., проф. А.А. Ищенко 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 (499) 600-80-80 (#31288)	
E-mail: seredina@mirea.ru	

Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации СМИ:
ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г. СМИ зарегистрировано 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
2023, Vol. 18, 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, biochemistry and biotechnology, 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 MITHHT 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:

Andrey V. Timoshenko – Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.),
Professor, MIREA – Russian Technological University,
Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 56576076700,
ResearcherID Y-8709-2018,
<https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>,
timoshenko@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, Scopus Author ID 57194217518,
ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>,
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. 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 (499) 600-80-80 (#31288)	
E-mail: seredina@mirea.ru	

The registration number ПИ № ФС 77-74580 was issued in 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

Блохин Андрей Викторович – д.х.н., профессор
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019,
<https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>,
blokhin@bsu.by.

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, Манизалес, Колумбия.
Scopus Author ID 7004278560,
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,
ccardonaal@unal.edu.co.

Койфман Оскар Иосифович – академик 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. академика 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

Andrey V. Blokhin – Dr. Sci. (Chem.), Professor,
Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019,
<https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>,
blokhin@bsu.by.

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 – Academician at 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, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

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

Цивадзе 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**

**Theoretical Bases
of Chemical Technology**

Гаганов И.С., Рытова Е.В., Фролкова А.К.
Схемы разделения бинарной смеси
гидроксиацетон–фенол с использованием
специальных методов ректификации

415

Gaganov I.S., Rytova E.V., Frolkova A.K.
Flowsheets for hydroxyacetone-phenol
binary mixture separation:
The use of special distillation methods

Дон Е.С., Степанов Г.О., Тарасов С.А.
Влияние физической обработки на физико-
химические и биологические свойства
воды и водных растворов

426

Don E.S., Stepanov G.O., Tarasov S.A.
The effects of physical treatment
on physicochemical and biological properties
of water and aqueous solutions

**Химия и технология
органических веществ**

**Chemistry and Technology
of Organic Substances**

Бушумов С.А., Короткова Т.Г.
Экологически безопасный сорбент
из золошлаковых отходов
теплоэнергетики

446

Bushumov S.A., Korotkova T.G.
Environmentally safe sorbent
from ash-and-slag waste
of heat power engineering

**Химия и технология
неорганических материалов**

*Лебедева М.В., Рагуткин А.В., Сидоров И.М.,
Яштулов Н.А.*

Снижение наводороживания материалов
мембранно-электродных блоков
генераторов водорода 461

*Mirgorod Yu.A., Borsch N.A., Storozhenko A.M.,
Ageeva L.S.*

Emergent properties of magnetic ions
and nanoparticles in micellar solutions
of surfactants: Use in fine technologies 471

**Математические методы и информационные
системы в химической технологии**

Kichatov K.G., Prosochkina T.R., Vorobyova I.S.

Principles of creating a digital twin
prototype for the process of alkylation
of benzene with propylene
based on a neural network 482

**Chemistry and Technology
of Inorganic Materials**

*Lebedeva M.V., Ragutkin A.V., Sidorov I.M.,
Yashtulov N.A.*

Reduction of hydrogen absorption into materials
of membrane electrode assemblies
in hydrogen generators

*Mirgorod Yu.A., Borsch N.A., Storozhenko A.M.,
Ageeva L.S.*

Emergent properties of magnetic ions
and nanoparticles in micellar solutions
of surfactants: Use in fine technologies

**Mathematical Methods and Information
Systems in Chemical Technology**

Kichatov K.G., Prosochkina T.R., Vorobyova I.S.

Principles of creating a digital twin
prototype for the process of alkylation
of benzene with propylene
based on a neural network

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

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

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-415-425>



УДК 66.048:541.1

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Схемы разделения бинарной смеси гидроксиацетон–фенол
с использованием специальных методов ректификации**

И.С. Гаганов, Е.В. Рытова[✉], А.К. Фролкова

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

[✉]Автор для переписки, e-mail: erytova@gmail.com

Аннотация

Цели. Исследовать возможность разделения смеси гидроксиацетон–фенол (составляющей смеси производства фенола кумольным методом) в схемах, базирующихся на использовании специальных приемов ректификации: добавлении разделяющих агентов, повышающих относительную летучесть компонентов исходной смеси, и варьировании давления в колоннах.

Методы. В качестве метода исследования применялся вычислительный эксперимент в среде программного комплекса Aspen Plus®. Математическое моделирование равновесия жидкость–пар проводилось с использованием модели локальных составов Non-Random Two Liquid. Адекватность последнего подтверждена сравнением экспериментальных и расчетных данных о фазовом равновесии, данных об азеотропии; средняя относительная ошибка не превышала 3%.

Результаты. В вычислительном эксперименте определена зависимость состава и температуры кипения азеотропа гидроксиацетон–фенол от давления (при увеличении давления азеотроп обогащается фенолом), показана возможность использования комплекса колонн, работающих под разным давлением, для разделения смеси (сдвиг азеотропа составляет порядка 9%). Исследовано изменение относительной летучести пары компонентов исходной смеси в присутствии тяжело- (диэтиленгликоль)

и легкокипящего (ацетон) разделяющего агента. Оба растворителя являются селективными агентами для процессов экстрактивной и реэкстрактивной ректификации. Предложены три принципиальные технологические схемы разделения, содержащие две ректификационные колонны.

Выводы. Определены статические параметры работы колонн (число теоретических тарелок, номера тарелок подачи исходной смеси и разделяющего агента, флегмовое число) и энергозатраты (суммарные нагрузки на кипятильники колонн) трех схем разделения, обеспечивающие получение продуктов заданного качества (не ниже 0.99 мол. долей). Наименьшими энергозатратами характеризуется схема с диэтиленгликолем. Для дальнейшей оптимизации рекомендованы комплексы экстрактивной и реэкстрактивной ректификации. Последняя позволяет вовлечь в технологический цикл второй продукт кумольного производства – ацетон.

Ключевые слова: фенол, гидроксиацетон, парожидкостное равновесие, экстрактивная, реэкстрактивная ректификация, комплексы с варьированием давления в колоннах

Для цитирования: Гаганов И.С., Рытова Е.В., Фролкова А.К. Схемы разделения бинарной смеси гидроксиацетон–фенол с использованием специальных методов ректификации. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(5):415–425. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-415-425>

RESEARCH ARTICLE

Flowsheets for hydroxyacetone–phenol binary mixture separation: The use of special distillation methods

Ivan S. Gaganov, Elena V. Rytova✉, Alla K. Frolkova

MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

✉Corresponding author, e-mail: erytova@gmail.com

Abstract

Objectives. To study the possibility of hydroxyacetone–phenol binary mixture (a constituent of a mixture of phenol production by the cumene method) separation in flowsheets based on the use of distillation special methods. This is the addition of separating agents to increase the relative volatility of the components of the original mixture, and the variation of pressure in the columns.

Methods. A computational simulation in Aspen Plus® was used as the research method. Mathematical modeling of the vapor–liquid equilibrium was carried out using a local compositions model Non-Random Two Liquid. The viability of the latter was confirmed by comparing experimental and calculated on phase equilibrium data, and azeotropic data. The average relative error does not exceed 3%.

Results. The dependence of the composition and boiling point of the hydroxyacetone–phenol azeotrope on pressure was determined in a computational experiment (as the pressure increases, the azeotrope is enriched with phenol). The possibility of using a complex of columns operating under different pressures to separate the mixture was shown (the shift of the azeotrope is about 9%). The change in the relative volatility of components of the original mixture in the

presence of a high- (diethylene glycol) and a low-boiling (acetone) separating agent was investigated. Both solvents are selective agents used in extractive and re-extractive distillation processes. Three technological separation flowsheets containing two distillation columns were proposed.

Conclusions. The study established the operation parameters of the columns (number of theoretical stages, feed stages of the original mixture and separating agent, and reflux ratio) and energy consumption (total heat supplied to the columns boiler) of three separation flowsheets ensuring the production of products of a given quality (not less than 0.99 mol fractions). The flowsheet with diethylene glycol is characterized by the lowest energy consumption. It is recommended that complexes of extractive and re-extractive distillation be further optimized. This enables the second product of cumulus production—acetone—to be involved in the technological cycle.

Keywords: phenol, hydroxyacetone, vapor–liquid equilibrium, extractive distillation, re-extractive distillation, pressure-swing distillation complexes

For citation: Gaganov I.S., Rytova E.V., Frolova A.K. Flowsheets for hydroxyacetone–phenol binary mixture separation: The use of special distillation methods. *Тонкие химические технологии. Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(5):415–425. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-415-425>

ВВЕДЕНИЕ

Фенол — крупнотоннажный продукт промышленного органического синтеза, основное количество которого получают кумольным способом [1–4]. Сочетание в молекуле фенола ароматического ядра, обеспечивающего достаточно высокую термическую устойчивость соединения, и оксигруппы, обладающей повышенной по сравнению со спиртовым гидроксилом полярностью и являющейся одним из сильнейших *орто-пара*-ориентирующих заместителей, создает благоприятные условия для разностороннего использования фенольных продуктов [5].

Широкое применение фенола в различных отраслях^{1,2} постоянно ужесточает требования

к чистоте целевого продукта³. Побочными продуктами, образующимися на стадии химических превращений, являются диметилбензиловый спирт и ацетофенон. Помимо этих высококипящих веществ образуются в незначительных количествах и другие компоненты, такие как гидроксиацетон (ГА), 2-метилбензофуран (2-МБФ) и мезитилоксид [6–11]. Отрицательное влияние ГА на качество фенола проявляется в том, что в ректификационных колоннах, а также на стадии каталитической очистки фенола-сырца от примесей с использованием гетерогенных катализаторов при высокой температуре происходит реакция конденсации ГА с фенолом с образованием 2-МБФ. Это гетероциклическое соединение бесцветно, но при хранении легко образует окрашенные смолистые продукты, что ухудшает цветность фенола. Исключить образование ГА и полностью удалить его из продуктов методом обычной ректификации технически неразрешимая задача из-за наличия ограничений, накладываемых парожидкостным равновесием (ПЖР) [6].

¹ Chemie Mania: Мировое потребление фенола. URL: <http://www.chemiemaniamania.ru/chemies-8878-1.html>. Дата обращения 13.04.2023. / Chemie Mania: World consumption of phenol. URL: <http://www.chemiemaniamania.ru/chemies-8878-1.html>. Accessed April 13, 2023.

² Аналитический портал химической промышленности: Мировой рынок фенола: установленные мощности и прогноз спроса. URL: https://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4044. Дата обращения 13.04.2023. / Analytical portal of the chemical industry: Global phenol market: installed capacity and demand forecast. URL: https://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4044. Accessed April 13, 2023

³ ГОСТ 23519-93. Межгосударственный стандарт. Фенол синтетический технический. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов; 1996. [GOST 23519-93. Interstate Standard. Technical synthetic phenol. Specifications. Moscow: ИПК Издательство стандартов; 1996.]

Ранее был предложен способ получения высококачественного фенола за счет снижения содержания 2-МБФ на стадии каталитической очистки фенола и изменения технологии ректификации разделяемых продуктов. Чтобы достичь условий, удовлетворяющих требованиям к фенолу высшей категории качества, потребовалось значительно усложнить традиционную схему ректификации введением дополнительных колонн азеотропно-экстрактивной ректификации и установкой более эффективных тарелок в ряде колонн. Эти меры, хотя и не кардинально, решили проблему очистки от ГА и 2-МБФ: фенол требуемого качества на большинстве заводов производится, но слишком дорого, и любые сбои в составе исходной смеси, поступающей на разделение, приводят к снижению качества [7].

Несмотря на предлагаемые химико-технологические решения, задача повышения качества фенола остается актуальной и требует оценки перспектив и условий применения специальных приемов разделения с целью достижения требуемой чистоты целевого продукта (фенола). В связи с этим целью настоящей работы является исследование альтернативных вариантов разделения смеси

ГА–фенол, позволяющих снизить содержание ГА в продуктах синтеза фенола кумольным способом.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбрана бинарная составляющая промышленной смеси: ГА–фенол. Некоторые физико-химические характеристики компонентов при атмосферном давлении представлены в табл. 1.

Для оценки вариантов ректификационного разделения смеси конкретного состава необходима информация о ПЖР при различных условиях, в частности, при варьировании давления и при добавлении в систему дополнительных веществ. Для получения требуемых данных и дальнейшего расчета процесса ректификации использован метод математического моделирования ПЖР в программном комплексе Aspen Plus® V. 10.0 (AspenTech, США)⁴ с использованием уравнения Non-Random Two Liquid (NRTL). Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL (табл. 2) заимствованы из работы [7] и использованы для расчета ПЖР при давлении 0.2 атм (табл. 3).

Таблица 1. Физико-химические характеристики фенола и гидроксиацетона (ГА) при давлении 1 атм [7]

Table 1. Physicochemical characteristics of phenol and hydroxyacetone (HA) at a pressure of 1 atm [7]

Название Name	Брутто-формула Gross formula	M , г/моль M , g/mol	$T_{\text{кип}}$, °C $T_{\text{b.p.}}$, °C	n_D^{20}	d_4^{20} , г/см ³ d_4^{20} , g/cm ³
Фенол Phenol	C_6H_6O	94.11	181.8	1.5426	1.063
ГА HA	$C_3H_6O_2$	74.08	145.5	1.4295	1.082

Примечание: M – молярная масса, г/моль; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения, °C; n_D^{20} – показатель преломления; d_4^{20} – плотность, г/см³.

Note: M is the molar mass, g/mol; $T_{\text{b.p.}}$ is the boiling point, °C; n_D^{20} is the refractive index; d_4^{20} is density, g/cm³.

Таблица 2. Параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL [7]

Table 2. Binary interaction parameters for the NRTL equation [7]

Компонент i Component i	Компонент j Component j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	c_{ij}
ГА HA	Фенол Phenol	–0.798	–0.291	1.341	1.113	0.3

Примечание: a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} – параметры, учитывающие бинарное взаимодействие компонентов i – j , j – i , c_{ij} – параметр, учитывающий неидеальность смеси.

Note: a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} are parameters taking into account the binary interaction of components i – j , j – i ; c_{ij} is the parameter taking into account the non-ideality of the mixture.

⁴ Aspen Plus® — это мощное программное обеспечение, предназначенное для моделирования процессов химической, нефтяной, энергетической и многих других отраслей промышленности. Полученная в расчетной среде модель позволяет инженерам и исследователям проектировать и оптимизировать различные химические процессы и системы. / Aspen Plus® is a powerful software designed for modeling processes in the chemical, petroleum, energy, and many other industries. The model obtained in a computational environment allows engineers and researchers to design and optimize various chemical processes and systems.

Таблица 3. Сравнение экспериментальных [7] и расчетных данных ПЖР системы ГА (1)–фенол (2) при давлении 0.2 атм
Table 3. Comparison of experimental [7] and calculated data on the vapor–liquid equilibrium of the HA (1)–phenol (2) system at a pressure of 0.2 atm

$x_{\text{ГA}}, \text{мол. д.}$ $x_{\text{HA}}, \text{mol fract.}$	$y_{\text{ГA}}, \text{мол. д.}$ $y_{\text{HA}}, \text{mol fact.}$		Ошибки описания $y_{\text{ГA}}$ Uncertainty errors y_{HA}		$T, ^\circ\text{C}$		Ошибки описания T Uncertainty errors T		
	эксп. exp.	расч. calc.	абс., мол. д. abs., mol fract.	отн., % rel., %	эксп. exp.	расч. calc.	абс., $^\circ\text{C}$ abs., $^\circ\text{C}$	отн., % rel., %	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	131.84	131.65	0.19	0.14	
0.044	0.044	0.041	0.003	6.82	133.00	131.71	1.29	0.97	
0.100	0.119	0.117	0.002	1.59	132.80	131.53	1.27	0.96	
0.200	0.290	0.285	0.005	1.69	131.20	130.18	1.02	0.78	
0.400	0.700	0.649	0.051	7.26	125.00	123.17	1.83	1.47	
0.500	0.818	0.784	0.034	4.18	120.00	118.32	1.68	1.40	
0.600	0.890	0.876	0.014	1.61	115.00	113.38	1.62	1.41	
0.700	0.937	0.934	0.003	0.33	110.50	108.79	1.71	1.55	
0.800	0.970	0.968	0.002	0.19	105.05	104.78	0.27	0.25	
0.900	0.989	0.990	−0.001	0.08	101.13	101.44	−0.31	0.31	
1.000	1.000	1.000	0.000	0.000	98.45	98.78	−0.33	0.34	
Средняя Average				2.637	Средняя Average				0.87

Примечание: $x_{\text{ГА}}, y_{\text{ГА}}$ – концентрации ГА в жидкой и паровой фазах соответственно, мол. д.; T – температура кипения смеси. (1) Компонент смеси с меньшей температурой кипения (в данном случае – ГА), (2) компонент смеси с большей температурой кипения (фенол).

Note: $x_{\text{НА}}, y_{\text{НА}}$ are the HA concentrations in liquid and vapor phases, respectively, mol fract.; T is the boiling point of the mixture. (1) A component of the mixture with a lower boiling point (in this case, HA), (2) A component of the mixture with a higher boiling point (phenol).

Выбор пониженного давления обусловлен тем, что при атмосферном давлении есть большая вероятность разложения ГА при температуре выше 145°C . При давлении 0.2 атм температура смеси не превышает 135°C .

Как следует из приведенных данных, описание ПЖР бинарной системы ГА–фенол при давлении 0.2 атм, в целом, удовлетворительное. Поэтому параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL (табл. 2) можно использовать в дальнейшем для расчета процесса ректификации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Система ГА–фенол характеризуется наличием азеотропа с максимальной температурой кипения (при постоянном давлении), что свидетельствует о значительных отрицательных отклонениях системы от идеального поведения и, соответственно, о преобладании сильных взаимодействий разноименных молекул. Последнее накладывает термодинамические ограничения на процесс обычной ректификации и требует применения специальных приемов

ректификации, базирующихся на принципе перераспределения полей концентраций [12] между областями разделения с разными наборами конечных продуктов. Широкое применение для разделения смесей различной природы получил метод экстрактивной ректификации (ЭР) [13, 14], который зарекомендовал себя как энергоэффективный процесс разделения, в том числе смесей, содержащих фенол [15–17].

Для оценки возможности использования и условий функционирования комплексов разделения смеси ГА–фенол получена дополнительная информация по влиянию давления на состав бинарного азеотропа и потенциальных разделяющих агентов (РА) (тяжелокипящего диэтиленгликоля (ДЭГ) и легкокипящего ацетона) на относительную летучесть исходных компонентов. В табл. 4 представлены характеристики бинарного азеотропа при разных давлениях, которые указывают на наличие заметного азеотропного сдвига в рассмотренном диапазоне давлений.

На рис. 1 приведена принципиальная схема разделения (I), представляющая комплекс двух колонн, работающих при разных давлениях.

Таблица 4. Расчетные характеристики азеотропов при разных давлениях
Table 4. Calculated characteristics of azeotropes at different pressures

Давление, атм Pressure, atm	$x_{ГА}$, мол. д. $x_{НА}$, mol fract.	T , °C
0.1	0.990	114.07
0.2	0.959	131.71
1.0	0.902	182.45

Примечание: $x_{ГА}$ – концентрация ГА в азеотропной смеси; T – температура кипения азеотропной смеси.
Note: $x_{НА}$ is the concentration of НА in azeotropic mixture; T is the azeotropic mixture boiling point.

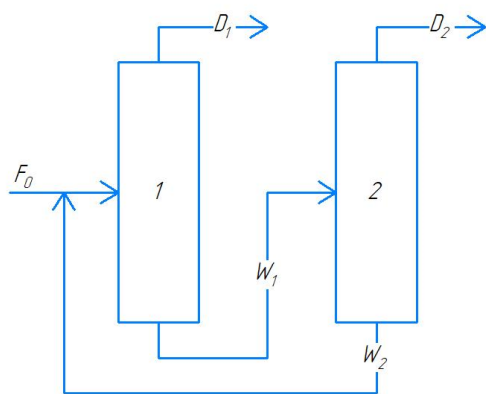


Рис. 1. Схема I разделения смеси ГА (1)–фенол (2) при давлениях 0.1 атм и 1.0 атм в колоннах 1 и 2 соответственно.

F_0 – количество исходной смеси, кмоль/ч;
 D – поток дистиллята, кмоль/ч; W – кубовый поток, кмоль/ч.

Fig. 1. Flowsheet I of separation of a mixture of НА (1)–phenol (2) at a pressure of 0.1 atm and 1.0 atm in columns 1 and 2, respectively. F_0 is the amount of initial mixture, kmol/h; D is the distillate flow, kmol/h; W is the bottom flow, kmol/h.

Расчет процесса ректификации осуществлялся на 100 кмоль/ч исходной смеси (питание колонны 1). Содержание ГА ($x_{ГА}$) в исходной смеси составляло 0.7 мол. д. (модельный состав). Исходная смесь подавалась в колонну при температуре T , близкой к температуре кипения смеси. Требования к качеству получаемых продуктов: содержание ГА $x_{ГА} = 0.995$ мол. д., содержание фенола $x_{Ф} = 0.999$ мол. д. При расчете процесса ректификации оптимизация параметров: общей эффективности колонны N (число теоретических тарелок, ЧТТ), номеров тарелок подачи потоков исходной смеси (N_F) и РА ($N_{РА}$), а также флегмового числа R осуществлялась с использованием модуля *Sensitivity Analysis*. Модельный состав исходной смеси выбран для установления общих закономерностей разделения смеси ГА–фенол конечного состава (для исключения ситуации разбавления смеси целевым продуктом).

В табл. 5 приведены материальный баланс и параметры работы колонн схемы I, представляющей комплекс двух колонн, работающих под давлением 0.1 и 1.0 атм соответственно.

Таблица 5. Материальный баланс и параметры работы ректификационных колонн при разных давлениях
Table 5. Material balance and operating parameters of distillation columns at different pressures

№ кол. Col. No.	P , атм P , atm	N , ЧТТ N , NTS	N_F	R	Дистиллят (D) Distillate (D)	Кубовый поток (W) Bottom flow (W)	$Q_{кип}$, кВт Q_{boil} , kW
					Кол-во / $x_{ГА}$ (T , °C) Flow rate / $x_{НА}$ (T , °C)	Кол-во / $x_{ГА}$ (T , °C) Flow rate / $x_{НА}$ (T , °C)	
1	0.1	60	3	3	70 / 0.995 (82.11)	33.41 / 0.021 (97.77)	3575.6
2	1.0	70	17	2	30 / 0.001 (165.15)	3.41 / 0.098 (182.45)	1287.8
Суммарные энергозатраты Total energy consumption							4863.3

Примечание: Кол-во – количество потоков, кмоль/ч; $x_{ГА}$ – концентрация ГА в потоке, мол. д.; T – температура потока (дистиллята/куба), соответствует температуре кипения при данном составе дистиллята/куба, °C. Нумерация тарелок с верха колонны. $Q_{кип}$ – энергозатраты кипятильника, кВт.

Note: NTS is the number of theoretical stages. N_F is the number of feed stages for the feed mixture streams. Flow rate is the number of flows, kmol/h; $x_{НА}$ is the concentration of НА in the flow, mol fract.; T is the flow temperature (distillate/still), corresponds to the boiling temperature at a given composition of the distillate/still, °C. The plates are numbered from the top of the column. Q_{boil} is the energy consumption of the boiler, kW.

Ход линий постоянной относительной летучести пары ГА–фенол в присутствии ДЭГ (рис. 2) и ацетона (рис. 3) показывает, что ДЭГ (тяжелокипящий РА, $T_{\text{кип.}} = 244.8\text{ }^{\circ}\text{C}$) и ацетон (легкокипящий РА, $T_{\text{кип.}} = 56.0\text{ }^{\circ}\text{C}$) увеличивают летучесть ГА относительно фенола в смесях с высоким содержанием фенола. Для модельного состава, содержащего 0.7 мол. д. ГА, в присутствии ДЭГ относительная летучесть ГА несколько снижается, но остается достаточно высокой для реализации экстрактивного эффекта.

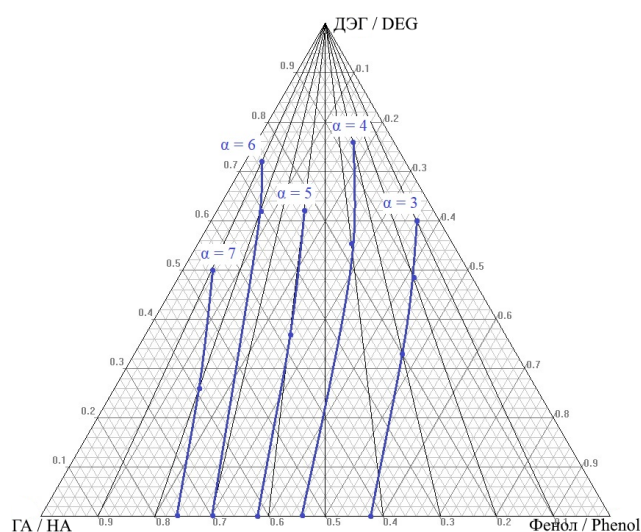


Рис. 2. Диаграмма изолиний относительной летучести бинарной системы ГА–фенол в присутствии ДЭГ (РА) при давлении 0.2 атм, α – относительная летучесть компонентов.

Fig. 2. Isoline diagram of the relative volatility of the HA–phenol binary system in the presence of diethylene glycol (DEG) (separating agent (SA)) at a pressure of 0.2 atm, α is the relative volatility of the components.

Таким образом, в первом случае можно организовать процесс ЭР [13–14], а во втором – процесс реэкстрактивной ректификации (РЭР) [15].

На рис. 4 приведены структуры комплексов ЭР (схема II) и РЭР (схема III).

Схемы II и III являются схемами-антиподами и различаются отбором конечных продуктов: в первом случае (рис. 4а) ГА и фенол отбираются в виде дистиллятных потоков; во втором (рис. 4б) – в виде кубовых потоков. Обязательным условием функционирования первой колонны обеих схем

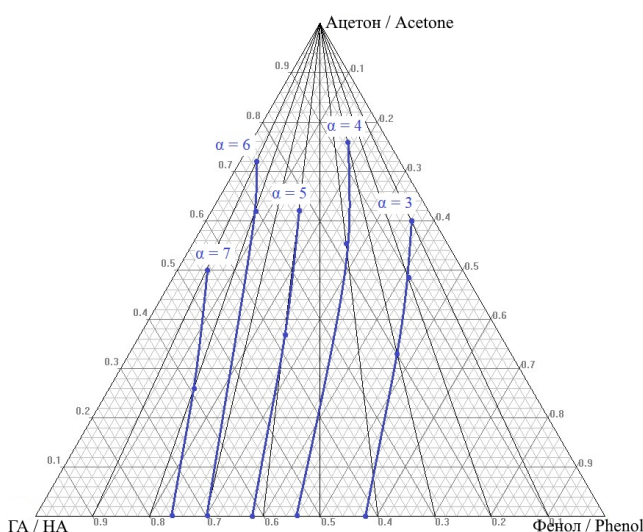
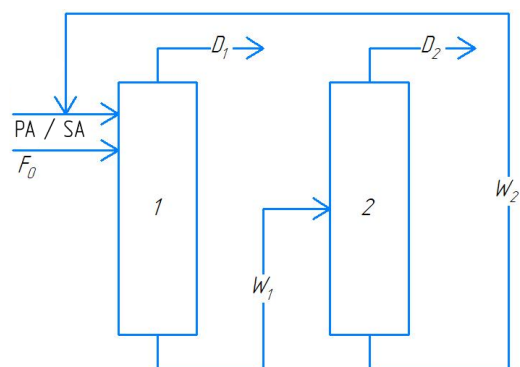
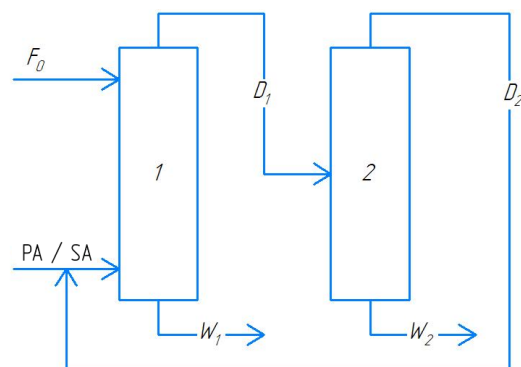


Рис. 3. Диаграмма изолиний относительной летучести бинарной системы ГА–фенол в присутствии ацетона (РА) при давлении 0.2 атм, α – относительная летучесть компонентов.

Fig. 3. Isoline diagram of the relative volatility of the HA–phenol binary system in the presence of acetone (SA) at a pressure of 0.2 atm, α is the relative volatility of the components.



(а)



(б)

Рис. 4. Структуры комплексов ЭР – схема II (а) и РЭР – схема III (б). F_0 – поток исходной смеси, кмоль/ч; D – поток дистиллята, кмоль/ч; W – кубовый поток, кмоль/ч.

Fig. 4. Structures of the extractive distillation (ED) – Flowsheet II (a) and re-extractive distillation (RED) – Flowsheet III (b) complexes. F_0 is the flow of the initial mixture, kmol/h; D is the distillate flow, kmol/h; W is the bottom flow, kmol/h.

является организация противотока исходной смеси (F_0) и РА.

Расчет процесса ЭР и РЭР проводился с использованием параметров бинарного взаимодействия уравнения NRTL, взятых из работы [7], базы данных NIST⁵ или смоделированных по уравнению UNIFAC. Количество и состав исходной смеси, а также требования к качеству ГА и фенола отвечают схеме I; чистота РА $x_{PA} = 0.999$ мол. д.

Важным показателем процессов ЭР и РЭР является расход РА, обеспечивающий его селективное действие. Поэтому на первом этапе оптимизации параметров соответствующих колонн схем II и III осуществлялся «ручной» подбор величин расхода РА и давления в колонне, необходимых для достижения заданной чистоты продуктовых потоков, при этом в большинстве случаев качество продуктов превосходило заданное. Далее использовались модули *Design Specs* и *Sensitivity Analysis*.

Результаты расчета процессов ЭР и РЭР представлены в табл. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные вычислительного эксперимента показали, что во всех трех вариантах требуемое качество продуктовых потоков достигнуто. Наиболее эффективным вариантом разделения смеси ГА–фенол является процесс ЭР с тяжелокипящим РА (ДЭГ). Как и следовало ожидать, режим РЭР с легкокипящим РА (ацетоном) требует энергозатрат почти в два раза больших по сравнению с ЭР, что связано, в том числе, и с большей кратностью РА (2.0 по сравнению с 1.2 в ЭР), который необходимо дважды испарять для выделения ацетона в составе дистиллятов обеих колонн комплекса РЭР. Схемы I и III по энергозатратам различаются незначительно (8.6%).

Сравнение режимов ЭР и РЭР показывает существенное снижение суммарных энергозатрат в первой колонне комплекса ЭР, что связано с дополнительной легкостью выделения ГА как продукта с минимальной температурой кипения в области дистилляции, которой принадлежит смесь

Таблица 6. Материальный баланс и параметры работы ректификационных колонн комплексов ЭР и РЭР

Table 6. Material balance and operating parameters of distillation columns of the extractive distillation (ED) and re-extractive distillation (RED) complexes

№ кол. Col. No.	P, атм P, atm	N, ЧТТ N, NTS	N_F / N_{PA} N_F / N_{SA}	R	Дистиллят (D) Distillate (D)	Кубовый поток (W) Bottom flow (W)	$Q_{кип}$, кВт Q_{boil} , kW
					Кол-во / $x_{ГA}$ / $x_{Ф}$ (T, °C) Flow rate / x_{HA} / x_F (T, °C)	Кол-во / $x_{ГA}$ / $x_{Ф}$ (T, °C) Flow rate / x_{HA} / x_F (T, °C)	
Комплекс ЭР (соотношение количеств РА/смесь = 120 : 100) ED complex (SA/mixture ratio = 120 : 100)							
1	0.2	16	9 / 6	0.67	70 / 0.996 / 0.004 (98.88)	150 / 0.002 / 0.198 (172.69)	1602.0
2	0.2	20	6 / –	1.45	30 / 0.001 / 0.999 (131.69)	120 / 0.000 / 0.008 (190.91)	1111.0
Суммарные энергозатраты Total energy consumption							2713.0
Комплекс РЭР (соотношение количеств РА/смесь = 200 : 100) RED complex (PA/mixture ratio = 200 : 100)							
1	0.35	60	7 / 53	0.15	270 / 0.259 / 0.000 (34.24)	30 / 0.001 / 0.999 (147.44)	3050.0
2	1.0	11	7 / –	0.08	200 / 0.002 / 0.000 (56.18)	70 / 0.999 / 0.000 (143.61)	2230.0
Суммарные энергозатраты Total energy consumption							5280.0

Примечание: Кол-во – количество потоков, кмоль/ч; x_{TA} , x_{Φ} – концентрации ГА и фенола в потоке соответственно, мол. д.; T – температура потока (дистиллата/куба), соответствует температуре кипения при данном составе дистиллата/куба, °C. Нумерация тарелок – с верха колонны. $Q_{кип}$ – энергозатраты кипятильника, кВт.

Note: N_F and N_{SA} are the numbers of feed stages for the feed mixture streams and separating agent. Flow rate is the number of flows, kmol/h; x_{HA} and x_F are concentrations of HA and phenol in the flow, respectively, mol fract.; T is the flow temperature (distillate/still), corresponds to the boiling temperature at a given composition of the distillate/still, °C. The plates are numbered from the top of the column. Q_{boil} is the energy consumption of the boiler, kW.

⁵ База данных программного комплекса Aspen Plus® V. 10.0. NIST Chemistry WebBook URL: <https://webbook.nist.gov/>. Дата обращения 22.04.2023. / Aspen Plus® V. 10.0 database. NIST Chemistry WebBook URL: <https://webbook.nist.gov/>. Accessed April 22, 2023.

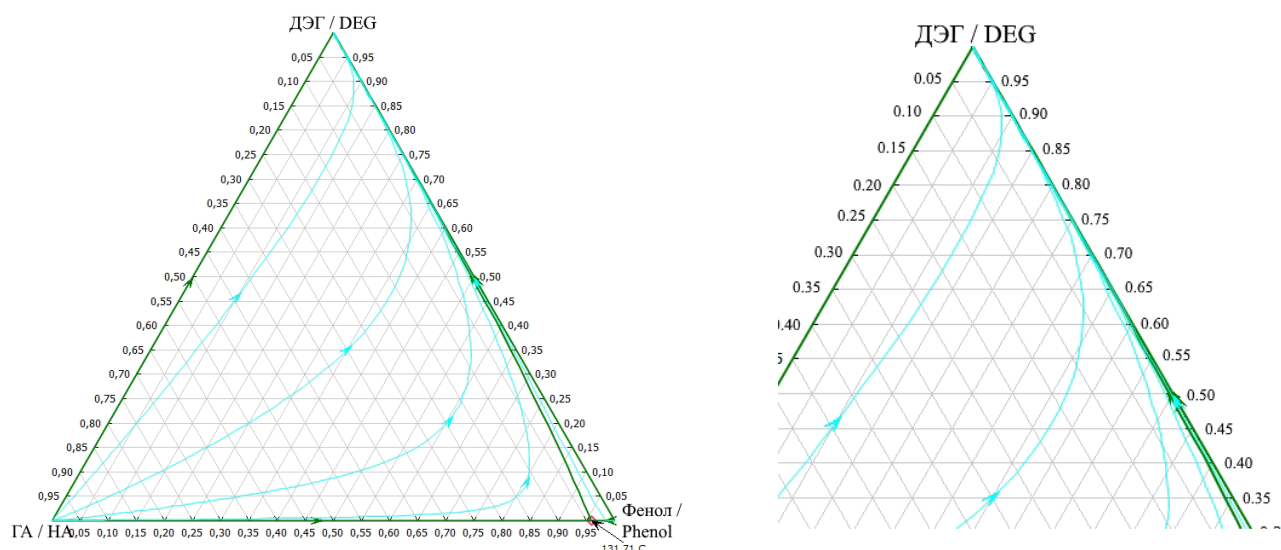


Рис. 5. Ход дистилляционных линий в концентрационном треугольнике системы ГА–фенол–ДЭГ (а) и фрагмент диаграммы (б), отражающий особенности расположения сепаратрисы в окрестности стороны ДЭГ–фенол при давлении 0.2 атм.

Fig. 5. Distillation lines in the concentration triangle of the HA–phenol–DEG system (a) and a fragment of the diagram (b), reflecting the features of the location of the separatrix in the vicinity of the DEG–phenol side at a pressure of 0.2 atm.

брутто-состава $F_0 + \text{РА}$. В данном случае при близких уровнях подачи исходной смеси и РА можно говорить о процессе обычной ректификации тройной смеси ГА–фенол–ДЭГ. Особенностью этого режима является получение в кубе колонны состава, принадлежащего сепаратрисе [14], которая за счет кривизны касается стороны треугольника ДЭГ–фенол в диапазоне концентраций ДЭГ 0.65–1.0 мол. д. (рис. 5). Последнее приводит к снижению содержания примесей ГА в кубовом продукте колонны ЭР, которое в противном случае составило бы около 1.0–1.5%.

Несмотря на высокие энергозатраты комплекса РЭР, его основным достоинством является вовлечение в технологический процесс ацетона – второго целевого продукта кумольного способа производства фенола, не находящего сегодня полноценного спроса. Это обстоятельство, несомненно, повышает перспективность дальнейшей оптимизации процесса РЭР и использования его в промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием математического моделирования ПЖР системы ГА–фенол при трех давлениях и в присутствии потенциальных РА (ДЭГ, ацетон) получена новая физико-химическая информация о фазовом поведении бинарной и тройных систем,

которая легла в основу разработки вариантов схем, базирующихся на применении специальных приемов, и объяснения результатов разделения с позиции термодинамико-геометрического анализа фазовой диаграммы.

В вычислительном эксперименте в среде программного комплекса Aspen Plus® определены условия проведения процесса ректификации и статические параметры работы колонн трех схем, базирующихся на варьировании давления в колоннах, использовании ЭР и РЭР. С учетом возможности вовлечения в технологический оборот второго продукта кумольного производства – ацетона – в качестве альтернативного варианта разделения предложена РЭР.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 19-19-00620-П.

Acknowledgments

The work was financially supported by the Russian Science Foundation, grant No. 19-19-00620-P.

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. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. *Фенолы*. М.: Химия; 1974. 376 с.
2. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. *Совместное получение фенола и ацетона*. М.: Госхимиздат; 1963. 200 с.
3. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. *Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза*. М.: Высшая школа; 2010. 408 с. ISBN 978-5-06-006067-6
4. Закошанский В.М. *Фенол и ацетон: анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций*. СПб.: Химиздат; 2009. 608 с. ISBN 978-5-93808-168-0
5. Закошанский В.М. Кумольный процесс получения фенола – ацетона. *Нефтехимия*. 2007;47(4):301–313.
6. Вебер М., Вебер М., Шнурр О. *Способ получения фенола*: пат. 2430082 С2 РФ. Заявка № 2008145110/04; заявл. 27.05.2010; опубл. 27.09.2011.
7. Васильева И.И., Тывина Т.Н., Дмитриева И.В. Очистка фенола от гидроксиацетона и 2-метилбензофурана методом ректификации. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2008;52(4):117–124.
8. Закошанский В.М. Проблемы разделения и очистки продуктов при промышленном получении фенола. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2008;52(4):103–111.
9. Васильева И.И., Тывина Т.Н., Дмитриева И.В. Способ очистки фенола от гидроксиацетона: пат. 2323202 С1 РФ. Заявка № 2006127521/04; заявл. 28.07.2006; опубл. 27.04.2008.
10. Васильева И.И., Закошанский В.М., Кошелев Ю.Н., Чулков В.П. Пути образования ацетона в процессе производства фенола и ацетона кумольным способом. *Журн. прикладной химии*. 2001;74(1):107–110.
11. Кошелев Ю.Н., Закошанский В.М., Васильева И.И., Малов Ю.И. *Способ очистки фенола от примесей*: пат. 2266275 С1 РФ. Заявка № 2004111561/04; заявл. 16.04.2004; опубл. 20.12.2005.
12. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов. *Теор. основы хим. технологии*. 1997;31(2):193–201.
13. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации. *Тонкие химические технологии (Вестник МИТХТ им. МВ Ломоносова)*. 2013;8(5):3–19.
14. Фролкова А.К. *Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы*: монография. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС; 2010. 192 с.
15. Гаганов И.С. Оптимизация технологии выделения фенола экстрактивной ректификацией. В сб. тезисов: *XXX Менделеевская конференция молодых ученых*. М. 2020. С. 51. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/events/mendeleev-2020/theses.pdf>
16. Gaganov I., Frolkova A., Frolkova A. Process for the recovery of phenol from a reaction mixture obtained by cumene method. In: *Proceedings of 47th International Conference of SSCHE – online conference*. Bratislava, Slovakia: 2021.
17. Гаганов И.С., Фертикова В.Г., Фролкова А.В., Фролкова А.К. Очистка фенола и хлороформа от примесных компонентов экстрактивной ректификацией. *Химическая технология*. 2022;23(3):138–144.

REFERENCES

1. Kharlampovich G.D., Churkin Yu.V. *Phenols*. Moscow: Khimiya; 1974. 376 p. (in Russ.).
2. Kruzhlov B.D., Golovanenko B.I. *Sovmestnoe poluchenie fenola i atsetona* (Joint Production of Phenol and Acetone). Moscow: Goskhimizdat; 1963 p. (in Russ.).
3. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. *Printsipy tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza* (Principles of basic organic and petrochemical synthesis technology). Moscow: Vysshaya shkola; 2010. 408 p. (in Russ.). ISBN 978-5-06-006067-6
4. Zakoshanskii V.M. *Fenol i atseton: Analiz tekhnologii, kinetiki i mekhanizma osnovnykh reaktisii* (Phenol and acetone: Analysis of Technologies, Kinetics and Mechanism of the Main Reactions). St. Petersburg: Khimizdat; 2009. 608 p. (in Russ.). ISBN 978-5-93808-168-0
5. Zakoshansky V.M. The cumene process for phenol–acetone production. *Pet. Chem.* 2007;47(4):273–284307. <https://doi.org/10.1134/S096554410704007X>
[Original Russian Text: Zakoshanskii V.M. The cumene process for phenol–acetone production. *Neftekhimiya*. 2007;47(4):301–313 (in Russ.).]
6. Weber M., Weber M., Shnurr O. *Method of producing phenol*: RF Pat. RU2430082C2. Publ. 09.27.2011 (in Russ.).
7. Vasil'eva I.I., Tyvina T.N., Dmitrieva I.V. Purification of phenol from hydroxyacetone and 2-methylbenzofuran by rectification. *Ros. Khim. Zh.* 2008;52(4):117–124 (in Russ.).
8. Zakoshanskii V.M. Problems of separation and purification of products in the industrial production of phenol. *Ros. Khim. Zh.* 2008;52(4):103–111 (in Russ.).
9. Vasil'eva I.I., Tyvina T.N., Dmitrieva I.V. *Method for purification of phenol from hydroxyacetone*: RF Pat. RU2323202C1. Publ. 04.27.2008 (in Russ.).
10. Vasil'eva I.I., Zakoshanskii V.M., Koshelev Yu.N., Chulkov V.P. Pathways of Acetol Formation in the Course of Production of Phenol and Acetone by Cleavage of Cumyl Hydroperoxide. *Russ. J. Appl. Chem.* 2001;74(1):111–113. <https://doi.org/10.1023/A:1012712420588>
[Original Russian Text: Vasil'eva I.I., Zakoshanskii V.M., Koshelev Yu.N., Chulkov V.P. Pathways of Acetol Formation in the Course of Production of Phenol and Acetone by Cleavage of Cumyl Hydroperoxide. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2001;74(1):107–110 (in Russ.).]
11. Koshelev Yu.N., Zakoshanskii V.M., Vasil'eva I.I., Malov Yu.I. *Method for treatment phenol from impurities*: RF Pat. RU2266275C1. Publ. 20.12.2005 (in Russ.).
12. Serafimov L.A., Frolkova A.K. Fundamental principle of concentration-field redistribution between separation regions as a basis for the design of technological systems. *Theor. Found. Chem. Eng.* 1997;31(2):159–166.
[Original Russian Text: Serafimov L.A., Frolkova A.K. Fundamental principle of concentration-field redistribution between separation regions as a basis for the design of technological systems. *Teor. osnovy khim. tekhnologii*. 1997;31(2):193–201 (in Russ.).]
13. Anokhina E.A. Energy saving in extractive distillation. *Fine Chem. Technol.* 2013;8(5):3–19 (in Russ.).
14. Frolkova A.K. *Razdelenie azeotropnykh smesei. Fiziko-khimicheskie osnovy i tekhnologicheskie priemy* (Separation of Azeotropic Mixtures. Physico-Chemical Basics and Technological Methods). Moscow: VLADOS; 2010. 192 p. (in Russ.).

15. Gaganov I.S. Optimization of phenol extraction technology by extractive distillation. In: *Proceedings of The 30th Mendeleev Conference of Young Scientists*. Moscow. 2020. P. 51. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/events/mendeleev-2020/theses.pdf>

16. Gaganov I., Frolkova A., Frolkova A. Process for the recovery of phenol from a reaction mixture obtained by cumene method. In: *Proceedings of The 47th International Conference of SSCHE* – online conference. Bratislava, Slovakia: 2021.

17. Gaganov I.S., Fertikova V.G., Frolkova A.V., Frolkova A.K. Purification of phenol and chloroform from impurity components by extractive rectification. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2022;23(3):138–144 (in Russ.).

Об авторах:

Гаганов Иван Сергеевич, аспирант кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: ivan.gaganov@yandex.ru. Scopus Author ID 57224575918, <https://orcid.org/0000-0003-4837-2332>

Рытова Елена Вячеславовна, к.т.н., старший преподаватель кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: erytova@gmail.com. Scopus Author ID 57196147610, SPIN-код РИНЦ 7130-6919, <https://orcid.org/0000-0002-9244-5319>

Фролкова Алла Константиновна, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: frolkova@gmail.com. Scopus Author ID 35617659200, ResearcherID G-7001-2018, SPIN-код РИНЦ 4116-3223, <https://orcid.org/0000-0002-9763-4717>

About the authors:

Ivan S. Gaganov, Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: ivan.gaganov@yandex.ru. Scopus Author ID 57224575918, <https://orcid.org/0000-0003-4837-2332>

Elena V. Rytova, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: erytova@gmail.com. Scopus Author ID 57196147610, RSCI SPIN-code 7130-6919, <https://orcid.org/0000-0002-9244-5319>

Alla K. Frolkova, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: frolkova@gmail.com. Scopus Author ID 35617659200, ResearcherID G-7001-2018, RSCI SPIN-code 4116-3223, <https://orcid.org/0000-0002-9763-4717>

Поступила: 21.12.2022; получена после доработки: 28.03.2023; принята к опубликованию: 17.10.2023.
The article was submitted: December 21, 2022; approved after reviewing: March 28, 2023; accepted for publication: October 17, 2023.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

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

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-426-445>



УДК 53.091+53.092+53.096+66.084.8

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

Влияние физической обработки на физико-химические и биологические свойства воды и водных растворов

Е.С. Дон^{1,✉}, Г.О. Степанов¹, С.А. Тарасов^{1,2}

¹НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ», Москва, 129272 Россия

²Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии, Москва, 125315 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: physactive@yandex.ru

Аннотация

Цели. Изменения свойств воды, вызванные различными факторами, такими как давление или температура, могут объясняться только структурными изменениями воды. Ученые исследуют изменения свойств воды, происходящие исключительно из-за различных физических раздражителей и без добавления каких-либо веществ. Примерами таких раздражителей являются акустическое и тепловое воздействие, изменение давления, встряхивание, интенсивная вибрационная обработка с последующим разведением, вихревое перемешивание, образование пузырьков и т.д. Целью данного обзора является обобщение имеющихся данных о том, как вышеуказанные процессы влияют на физико-химические и биологические свойства воды и водных растворов.

Результаты. Показано, что нагрев делает воду менее сжимаемой и снижает растворимость воздуха в воде, а охлаждение повышает ее вязкость. Акустическое воздействие приводит к тому, что структура воды становится крупнозернистой, что сопровождается увеличением количества крупных кластеров, pH и температуры внутри кавитационного пузыря. Высокое давление способствует увеличению таких физических свойств воды, как вязкость, самодиффузия и сжимаемость. Для воды, обработанной

пузырьками, происходят изменения времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, образуются активные формы кислорода, а также наблюдается повышенная растворимость газов в жидкостях наряду со снижением вязкости. Вихревой технологический процесс приводит к увеличению электропроводности воды и снижению вязкости. Интенсивная вибрационная обработка и процессы разбавления приводят к изменению некоторых характеристик воды, таких как электропроводность, концентрация растворенного газа, скорость ультразвуковой волны, pH, поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость и спектральный отклик. В работе также представлены данные, подтверждающие биологические эффекты различных типов упомянутой физической обработки растворов.

Выводы. Данный обзор показывает, что физическая обработка воды может вызывать изменения как физико-химических, так и биологических свойств воды и водных растворов.

Ключевые слова: физическая обработка, свойства воды, свойства водных растворов

Для цитирования: Дон Е.С., Степанов Г.О., Тарасов С.А. Влияние физической обработки на физико-химические и биологические свойства воды и водных растворов. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(5):426–445. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-426-445>

REVIEW ARTICLE

The effects of physical treatment on physicochemical and biological properties of water and aqueous solutions

Elena S. Don^{1,✉}, German O. Stepanov¹, Sergey A. Tarasov^{1,2}

¹Materia Medica Holding, Moscow, 129272 Russia

²Institute of General Pathology and Pathophysiology, Moscow, 125315 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: physactive@yandex.ru

Abstract

Objectives. Changes to the properties of water caused by factors such as pressure or temperature, can only be explained by its structural changes. Scientists study changes to the properties of water due to various physical stimuli only without the addition of any substances. Examples of stimuli are acoustic exposure, thermal exposure, pressure variation, shaking, intensive vibration treatment followed by dilutions, vortexing, bubble generation, inter alia. The aim of the present review article is to summarize the available data on how the above processes affect the physicochemical and biological properties of water and aqueous solutions.

Results. It has been shown that heating makes water less compressible and decreases air solubility in water, while cooling enhances its viscosity. Acoustic exposure makes the structure of water become coarse-grained, followed by an increase the number of large clusters, pH and temperature inside a cavitation bubble. High pressure enhances the viscosity, self-diffusion, and compressibility of water. For bubble processed water, there are changes in the spin-spin and spin-lattice relaxation times. Reactive oxygen species are formed, as well as increased solubility of gases in liquids and reduced friction. Vortex process technology causes an increase

of electrical conductivity of water and reduced viscosity. Intensive vibration treatment and dilution processes result in changes in electrical conductivity of water, dissolved gas concentration, ultrasonic wave velocity, pH, surface tension, dielectric constant, and spectral response. There is also data to support the biological effects of different types of physical treatment of solutions.

Conclusions. This review shows that physical treatment of water can induce changes both in physicochemical and biological properties of water and aqueous solutions.

Keywords: water technology, water properties, mechanical treatment, aqueous solution

For citation: Don E.S., Stepanov G.O., Tarasov S.A. The effects of physical treatment on physicochemical and biological properties of water and aqueous solutions. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(5):426–445. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-426-445>

ВВЕДЕНИЕ

Вода – это уникальное химическое соединение, не имеющее аналогов в природе, и с точки зрения теоретической науки многие ее свойства считаются аномальными. Вода в стационарном состоянии является открытой неравновесной системой, способной депонировать дополнительно свободную энергию [1]. К настоящему времени показано, что внешние воздействия (оптическое, плазменное, механическое и др.) способны кардинально изменять макроскопические свойства жидких растворов [2–10]. Было опубликовано множество работ, описывающих эти уникальные свойства и особенности структуры воды [11–16], поэтому мы хотели бы уделить больше внимания данным, подтверждающим возникновение новых свойств воды и водных растворов после механического воздействия на них. Влияние механической обработки на химические свойства веществ изучалось в течение длительного периода времени и в данный момент вызывает все больший интерес [17–20]. Тем не менее, внимание ученых в области механохимии сосредоточено в основном на изменениях в структуре

твердых химических соединений, а не на структуре воды, которая обычно либо рассматривается как номинальный растворитель, либо вообще не принимается во внимание. Однако при воздействии определенных факторов на жидкую воду, таких как давление или температура, изменения некоторых свойств воды могут объясняться только изменениями ее структуры [21].

В случае механической обработки водных растворов ученые, в первую очередь физики, тщательно исследуют приобретение водой новых свойств, которые возникают без добавления каких-либо химических веществ и исключительно из-за различных механических раздражителей, таких как акустическое и термическое воздействие, изменение давления, встряхивание, интенсивная вибрационная обработка с последующим разбавлением, вихревое перемешивание, образование пузырьков и т.д. Целью данного обзора является не только описание имеющихся данных о том, как вышеуказанные процессы влияют на физико-химические свойства воды, но и оценка воздействия на биологические эффекты таких водных растворов. Также большой интерес у нас вызыва-

ют темы, посвященные воздействию на воду и водные растворы других физических раздражителей, например, электромагнитных полей; однако мы намеренно опускаем их в данном обзоре, поскольку на сегодняшний день такие воздействия гораздо более широко изучены [22–25].

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

Прежде чем переходить к обсуждению свойств воды, которые изменяются после механической обработки, важно получить представление об особых свойствах исходной необработанной воды. Для этого следует проанализировать особенности ее структуры. Фундаментальная работа Бернала [26] и дальнейшее развитие представленных в ней идей привели к созданию так называемой стандартной модели воды, представляющей ее структуру в виде сети водородных связей, – свободной, но при этом плотной. Эти асимметричные свойства были выявлены Берналом и Фаулером после сравнения радиуса молекулы воды с ее ожидаемой плотностью, которая оказалась заметно ниже расчетного значения (1.0 вместо 1.8 г/см³). Эти результаты были подтверждены Майером, Стюардом и Амальди с использованием рентгеноструктурных измерений воды [27–29].

Актуальную на сегодняшний день модель воды можно описать следующим образом:

1. Необычные свойства воды могут быть обусловлены тетраэдрической геометрией ее молекул [26]. Два атома водорода образуют водородные связи с кислородом, которые лежат в основе уникальных свойств воды [30–34]. Тем не менее, реализация аномальных свойств воды объясняется образованием двух дополнительных акцепторных «водородных» связей. Как результат, вода обладает сильными ориентационными взаимодействиями в дополнение к Ван-дер-Ваальсовым притяжениям и отталкиваниям.

2. Это приводит к клеткообразному структурированию не только в твердых фазах (лед), но и в жидкой воде. Жидкая вода представляет собой смесь двух жидкостей: одной с низкой плотностью, второй – с высокой [35].

3. Жидкая вода представляет собой смесь типов структуры. Именно структура придает воде макроскопические свойства [36–40].

4. Жидкая вода, как правило, более когезивна, чем другие простые жидкости. Благодаря своей структурной организации, молекулы воды спонтанно связываются друг с другом в тетрамер за счет водородных связей, и, хотя водородные связи намного слабее ковалентных (их энергия варьируется в пределах 4–13 кДж/моль по сравнению

с приблизительно 418 кДж/моль для углерод-водородной ковалентной связи [41]), они способствуют накоплению общей молекулярной энергии за счет своего большого количества и быстрого образования [42].

Приведенная выше модель в настоящее время редко подвергается сомнению, но все же некоторые ее аспекты вызывают ряд вопросов, и еще больше вопросов возникает в связи с растущим числом новых экспериментально полученных фактов. Один из этих вопросов касается стабильности плотностных неоднородностей в воде (так называемых «водных структур», «кластеров»). Их существование в жидкой воде на сегодняшний день является общепризнанным фактом [43–45]; однако некоторые специалисты считают, что водные структуры могут быть долгоживущими [14, 43], в то время как другие ученые полагают, что время жизни водных структур определяется временем перехода водородных связей, которое не превышает нескольких пикосекунд или более длительных периодов времени, но сопоставимо со временем перехода водородных связей [31, 46]. Время перехода водородных связей и, следовательно, отдельных структурных элементов воды действительно может составлять несколько пикосекунд, но замена одного структурного элемента другим не приводит к разрушению всей структуры, делая ее динамичной и долгоживущей одновременно. В 1998 г. было выдвинуто предположение о существовании динамической самовоспроизводящейся сети молекул воды в жидкой воде [47], а затем оно было подтверждено в рамках независимого рентгеноструктурного исследования наноклапель воды [48, 49].

На сегодняшний день экспериментально изучены и теоретически описаны кластеры различных размеров: малые кластеры (от димеров до декамеров) и кластеры, образованные несколькими десятками [45, 50, 51] или даже сотнями молекул воды [52]. Было подтверждено существование октамера воды – образования, которое ранее считалось термодинамически нестабильным. Данные спектроскопии ¹H ядерного магнитного резонанса (ЯМР) показали, что динамическая водородная связь в кластере определенного размера ($n = 8$) является одной из особенностей термодинамически метастабильного водного кластера, образующегося в гидрофобных растворителях [53]. Однако даже высокоочищенная вода может содержать примеси или ионы, которые способны образовывать вокруг себя стабильные водные структуры [54, 55]. Созданные структуры могут быть преобразованы в формы от низкой до высокой плотности, изгибая некоторые водородные связи, но не повреждая их. Размеры таких структур зависят от концентрации примесей, температуры среды, pH и т.д. [56–59].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Модель воды, описанная в предыдущем разделе, характеризуется свойствами, которые хорошо известны из научной литературы. Обладая свободной, но при этом плотной структурой, вода имеет относительно высокие значения поверхностного натяжения, температуры плавления и температуры кипения. Кроме того, вода обладает плотностными аномалиями, которые могут проявляться различными способами. Так, например, лед остается на поверхности жидкой воды, в то время как в случае большинства других материалов твердое вещество, оказавшись в жидкости, будет тонуть. Эта плотностная аномалия воды связана с тем фактом, что под давлением вода в твердом состоянии тает, превращаясь в жидкость, хотя большинство жидкостей под воздействием давления переходит в твердое состояние [60].

Полиморфизм кристаллических структур – хорошо известный феномен. Так, например, более 5 таких структур могут быть обнаружены в угле-роде (алмаз, графит, графен, фуллерен и т.д.). Большинство обычных материалов имеют только одну или две твердые фазы, вода в твердом состоянии, то есть в виде льда, обладает более чем десятком фаз [11]. Кроме того, вода – полярная молекула, поэтому в жидком состоянии она может растворять полярные и ионные вещества. Термодинамические

характеристики воды, необходимые для растворения неполярных молекул, отличаются от характеристик большинства других растворителей. Чтобы подчеркнуть это различие, данному явлению было присвоено собственное название – «гидрофобный эффект». Тем не менее, вода обладает рядом свойств, которые не вызывают сомнений – например, способностью переходить в твердую фазу при низких температурах. Под воздействием тепла вода в твердом состоянии (лед) тает и превращается в жидкость. Дальнейшее нагревание приводит к кипению – фазовому переходу из жидкого состояния в газообразное. Следовательно, на этом уровне фазовая диаграмма изменения давления и температуры (pT) для воды, которая отражает данные особенности, аналогична фазовым диаграммам для других материалов. Основные физико-химические свойства воды представлены в таблице.

В ходе экспериментов было показано, что механическое воздействие на воду может изменять некоторые из свойств, перечисленных в таблице. Поскольку свойства воды обеспечиваются ее структурой, большинство видов воздействия направлены на кластеризацию этой структуры (образование, разрушение и объединение), изменение межмолекулярного расстояния и характера водородных связей, а также образование и схлопывание пузырьков, что может изменить некоторые свойства (например, теплоемкость, молярный объем, коэффициент

Таблица. Основные физико-химические свойства воды (при 25 °C и 101.325 кПа, где применимо)
Table. The main physicochemical properties of water (at 25 °C and 101.325 kPa, where applicable)

Характеристика Characteristic	Значение Value
Плотность Density	997.047013 кг·м ⁻³ 997.047013 kg·m ⁻³
Диэлектрическая проницаемость Dielectric constant	78.375218
Магнитная восприимчивость Magnetic susceptibility	-1.64·10 ⁻¹⁰ м ³ ·моль ⁻¹ -1.64·10 ⁻¹⁰ m ³ ·mol ⁻¹
Электропроводность Electric conductivity	0.05501 мкСм·см ⁻¹ 0.05501 μS·cm ⁻¹
Предельная ионная электропроводность Limiting ionic conductivity	
H ⁺	349.19 См·см ² ·моль ⁻¹ 349.19 S·cm ² ·mol ⁻¹
OH ⁻	199.24 См·см ² ·моль ⁻¹ 199.24 S·cm ² ·mol ⁻¹
Подвижность ионов Ionic mobility	
H ⁺	3.623 Å ~ 10 ⁻⁷ м ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹ 3.623 Å ~ 10 ⁻⁷ m ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹
OH ⁻	2.064 Å ~ 10 ⁻⁷ м ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹ 2.064 Å ~ 10 ⁻⁷ m ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹

Таблица. Окончание
Table. Continued

Характеристика Characteristic	Значение Value
Теплопроводность Thermal conductivity	0.610 Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹ 0.610 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Скорость распространения звука Speed of sound	1496.69922 м·с ⁻¹ 1496.69922 m·s ⁻¹
Коэффициент преломления Refractive index	1.33286 ($\lambda = 589.26$ нм) 1.33286 ($\lambda = 589.26$ nm)
pH	6.9976
pK _w	13.995
Поверхностное натяжение Surface tension	0.07198 Н·м ⁻¹ 0.07198 N·m ⁻¹
Кинематическая вязкость Kinematic viscosity	0.8935·10 ⁻⁶ м ² ·с ⁻¹ 0.8935·10 ⁻⁶ m ² ·s ⁻¹
Динамическая вязкость Dynamic viscosity	0.8909 мПа·с 0.8909 mPa·s
Объемная вязкость Bulk viscosity	2.47 мПа·с 2.47 mPa·s
Коэффициент диффузии Diffusion coefficient	0.2299 Å ² ·пс ⁻¹ 0.2299 Å ² ·ps ⁻¹
Дипольный момент Dipole moment	2.95 Д (при 27 °С) 2.95 D (at 27 °C)
Адиабатическая сжимаемость Adiabatic compressibility	0.4477 ГПа ⁻¹ 0.4477 GPa ⁻¹
Изотермическая сжимаемость Isothermal compressibility	0.4599 ГПа ⁻¹ 0.4599 GPa ⁻¹
Коэффициент расширения Expansion coefficient	0.000253 °С ⁻¹ 0.000253 °C ⁻¹
Адиабатическая упругость Adiabatic elasticity	2.44 ГПа 2.44 GPa
Коэффициент Джоуля–Томсона Joule–Thomson coefficient	0.214 К·МПа ⁻¹ 0.214 K·MPa ⁻¹
Давление пара Vapor pressure	3.165 кПа 3.165 kPa
Криоскопическая константа Cryoscopic constant	1.8597 К·кг·моль ⁻¹ 1.8597 K·kg·mol ⁻¹
Эбуллиоскопическая константа Ebullioscopic constant	0.5129 К·кг·моль ⁻¹ 0.5129 K·kg·mol ⁻¹
Поляризуемость Polarizability	1.636·10 ⁻⁴⁰ Ф·м ² 1.636·10 ⁻⁴⁰ F·m ²

Примечание: данные приведены из книги Chaplin M. *Water Structure and Science*; 2016. <http://www1.lsbu.ac.uk/water/> (дата обращения 29.06.2020 г.)

Note: Data collected from Chaplin M. *Water Structure and Science*; 2016. <http://www1.lsbu.ac.uk/water/> (accessed June 29, 2020).

теплового расширения, коэффициент изотермической сжимаемости, растворимость воздуха в воде, расширение воды при повышении температуры, вязкость при понижении температуры и т.д.). Каждый тип воздействия будет подробно описан в следующих разделах.

АКУСТИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

Частота ультразвукового луча, исходящего от механических колебаний, варьируется от 15 кГц до 10 МГц, что превышает диапазон слухового восприятия нормально слышащего человека. Поскольку скорость звука в воде составляет около $1500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, соответствующие длины акустических волн находятся в диапазоне от 10 до $\sim 0.01 \text{ см}$, что, как правило, заметно превышает размеры атомов или химических связей. Когда ультразвуковая волна проходит через жидкость, возникают локальные колебания давления, изменяющиеся в пространстве и времени и вызывающие акустическую кавитацию. Эффекты ультразвука являются следствием акустической кавитации, которая связана с образованием, ростом и схлопыванием пузырьков в жидкостях. В ходе этих процессов низкая плотность энергии звукового поля преобразуется в высокую плотность энергии внутри и снаружи схлопывающегося пузырька [61].

Энергия, накопленная во время роста пузырька в фазе расширения, высвобождается в виде акустического шума, ударных волн, химических реакций или излучения света, когда пузырек резко схлопывается во время фазы сжатия [62]. В работе Диденко показано, что ультразвук вызывает резкое повышение температуры внутри пузырька: как показали измерения, эффективная температура излучения при кавитации в воде составила $4027 \pm 73 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($4300 \pm 200 \text{ K}$) [62]. Ультразвуковые волны проходят через раствор благодаря нескольким физическим явлениям, таким как микротурбулентность, микропотоки, микроструи и звуковые (или ударные) волны, после чего за счет процесса кавитации происходит увеличение площади контакта и массообмена между обеими средами [63]. Следовательно, ультразвуковое излучение может улучшить качество очистки воды. Например, было обнаружено, что методика, предполагающая использование ультразвука, имеет преимущества перед встряхиванием с точки зрения эффективности экстракции из воды Pb^{2+} , которая была увеличена на $\geq 2\%$, а время экстракции сократилось в 7.5 раз по сравнению с использованием термостатического электрического шейкера [64].

В работе Коваленко с соавторами [65] методом светорассеяния было продемонстрировано, что

звуковые волны влияют на структурные свойства воды. Показано, что инфразвуковые волны определенных частот (5 и 10 Гц) вызывают значительные разрушения кластеров размером менее 1.6 мкм, тогда как обычные звуковые и ультразвуковые волны снижают концентрацию средних и малых кластеров с радиусом менее 0.9 мкм и способствуют образованию сверхкрупных кластеров ($\geq 3 \text{ мкм}$). Таким образом, воздействие акустических волн приводит к формированию более крупнозернистой структуры воды. Увеличение интенсивности воздействующей волны усиливает разрушающий эффект, и, как предполагают авторы, увеличение количества сверхкрупных кластеров может происходить в связи с повышением вероятности того, что пространственное расположение кластеров различных размеров становится оптимальным с точки зрения многократного возникновения между ними водородных связей [65].

Когда вода подвергается воздействию длинных звуковых волн на рабочих частотах кавитатора, в определенный момент расстояние между кластерами возрастает больше допустимого, после чего силы взаимодействия пропадают, и жидкость «разрывается». Затем кластеры, которые разрушились, создаются вновь, но уже с другой структурой. Существует несколько возможных исходов этого процесса:

- 1) кластер может распасться как на несколько фрагментов, так и на молекулы;
- 2) может произойти преобразование исходного кластера в другой кластер с полным изменением структуры и формы (плоской или пространственной);
- 3) возможно частичное изменение структуры кластера с образованием дефектов в строении (например, только от жесткой деформации, вызванной фронтом ударной волны);
- 4) могут возникать сочетания молекул воды за счет водородной связи с другими молекулами оксидной группы с образованием аналогичных структур, но с другим составом, то есть они будут состоять из молекул веществ, образующихся в результате разрушающего действия кавитации твердых тел;
- 5) также может произойти наполнение кластеров воды молекулами или фрагментами других веществ, и это могут быть либо более раздробленные, либо более интегрированные фрагменты. По-видимому, под воздействием звуковых волн изменения формы и положения кластеров приводят к изменениям свойств воды [66].

Таким образом, с физической точки зрения, обработка ультразвуком увеличивает количество крупных кластеров в воде и уровень pH, а интенсивное воздействие ультразвуком вызывает

кавитацию, приводя к образованию различных свободных радикалов и повышению температуры внутри кавитационного пузырька. Этот эффект может быть использован для удаления ионов металлов из воды.

Вода с измененными свойствами может по-новому воздействовать на биологические системы в связи с трансформацией ее первоначальной структуры. Было показано, что проращивание семян в воде, прошедшей кавитационную обработку, увеличивает всхожесть по отношению к замачиванию в необработанной воде [66]. Тем не менее, воздействие ультразвука непосредственно на сами биологические системы в водной среде приводит к разрушению ДНК, ингибированию активности ферментов, повреждению мембран и гибели клеток. Этот эффект вызван образованием свободных радикалов, индуцируемых ультразвуком [61].

НАГРЕВАНИЕ/ОХЛАЖДЕНИЕ

Наличие кластеров в воде также можно объяснить изменениями ее свойств, зависящих от температуры. Известно, что при повышении температуры дистиллированной воды и солевых растворов до 40 °C кластеры размером от 2 до 40 мкм разрушаются, при этом наблюдается поглощение энергии [57]. Следовательно, существуют температурные зависимости характеристик воды, таких как теплоемкость, молярный объем, коэффициент теплового расширения, коэффициент изотермической сжимаемости и т.д.

Теплоемкость воды достаточно велика, поскольку вода накапливает энергию как в своих Ван-дер-Ваальсовых, так и в водородных связях. У воды существует минимальный объем при температуре максимальной плотности 4 °C, тогда как объемы более простых жидкостей увеличиваются равномерно. При температуре от 0 до 4 °C холодная вода имеет отрицательный коэффициент теплового расширения, нагревание приводит к ее усадке. При дальнейшем нагревании до 46 °C сжимаемость воды уменьшается, а при температурах выше 46 °C вода ведет себя как нормальная жидкость, в которой по мере нагревания сжимаемость увеличивается [67].

Предполагается, что при повышении температуры время существования молекулярных колебаний при возмущении будет сокращаться, поскольку энергия и вероятность взаимодействия с другими молекулами увеличиваются. Например, время существования возмущенных валентных колебаний HCl в жидкой форме сокращается с 2.1 нс при –100 °C до 1.0 нс при –25 °C [68]. Время существования возмущенных валентных колебаний OH в жидкой воде составляет 0.26 пс при 25 °C, увеличиваясь

до 0.32 пс при 85 °C [69]. Увеличение времени существования колебаний при повышении температуры можно объяснить действием сети водородных связей. Валентные колебания OH обычно ослабевают за счет переноса энергии к обертонам деформационных колебаний H–O–H. Однако при повышении температуры водородные связи воды ослабевают, что приводит к возникновению высокочастотных валентных и низкочастотных деформационных колебаний. Такое повышение температуры вызывает смещение обертона деформационных колебаний из резонанса с валентными колебаниями, что снижает вероятность переноса энергии [69].

Растворимость воздуха в воде уменьшается при повышении температуры – при высокой температуре вода содержит меньшее количество воздуха. Например, при давлении 1 бар и при температуре 10 °C водопроводная вода будет содержать примерно 2.3% воздуха по объему. Если вода нагревается до 91 °C при том же давлении 1 бар, то она сможет удерживать только около 0.3% воздуха по объему¹.

Когда вода быстро нагревается с помощью импульсного инфракрасного лазера до температуры значительно ниже точки кипения, за первоначальным расширением следует видимое сжатие, а затем повторное расширение. Как было установлено по колебательным полосам в спектрах комбинационного рассеяния света, первая фаза расширения происходит медленнее, чем требуется для объемной реструктуризации водородных связей воды. Вторая фаза расширения вызвана гидродинамическими эффектами и сопровождается морфологическими изменениями, которые приводят к рассеянию света, а также к расщеплению капель [70].

По мере снижения температуры наблюдается увеличение вязкости, что особенно заметно в переохлажденной воде. По мере понижения температуры наблюдается объединенное образование открытой сетки с водородными связями. Равновесие водных кластеров смещается, в результате чего структура становится более открытой по мере снижения температуры. Эта структура образуется за счет более сильных водородных связей, что приводит к образованию более крупных кластеров и снижает легкость перемещения (повышение вязкости) [165].

Влияние термической обработки на биологические свойства воды существенно зависит от объекта, подвергаемого воздействию. Фенкес и соавторы обнаружили, что тепловой сдвиг от температуры акклиматизации к холоду (8 °C) до 13 °C снижает скорость плавания сперматозоидов лососевых, в то время как повышение температуры активации

¹ Watreco. VPT – Vortex Process Technology. URL: <https://www.watreco.com/technology>. Дата обращения 31.08.2021. / Accessed August 31, 2021.

также снижает долю подвижных клеток [71]. Авторы предполагают, что такие эффекты могут быть вызваны изменением количества термочувствительных ионных каналов. Во многих публикациях сообщается, что замачивание семян в горячей воде при температуре 80–90 °C с последующим встряхиванием и затем погружением в охлажденную воду приводит к эффективному обеззараживанию семян от кишечной палочки и сальмонелл [72, 73].

Однако некоторые патогены, такие как *Legionella pneumophila* и *Mycobacterium avium*, встречаются скорее в системах горячего водоснабжения, нежели в холодной воде [74]. Существуют убедительные доказательства повышенного метаболизма водорода у микробов в горячей воде. Из-за коррозии металла горячая вода в электрических водонагревателях может содержать на три порядка больше H_2 , чем холодная проточная вода [75, 76]. Такой повышенный уровень H_2 стимулирует рост бактерий, окисляющих водород, и метаболизм водорода [76]. Более того, о стимулировании метаболизма водорода в горячей воде свидетельствуют повышенные доли генов гидрогеназы и белков-шаперонов, необходимых для эффективного процесса фолдинга и функционирования гидрогеназы у *Legionella pneumophila*.

ПОВЫШЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Подобно тому, как происходит образование кристаллической фазы высокой плотности, при высоком давлении с жидкой водой также происходят значительные структурные изменения. Вязкость, самодиффузия и сжимаемость воды усиливаются при достижении давления около 200 МПа. В условиях более высоких температур такие изменения могут происходить при повышенных значениях давления (например, при 127 °C требуется давление 600 МПа, а при 177 °C изменения будут достигнуты при 1 ГПа) [77].

Вязкость является одним из свойств воды, изменение которого оказывает более выраженное воздействие на биологические системы: значения скорости диффузии реагентов и продуктов сильно зависят от вязкости среды, которая определяет скорость жидкофазной реакции. При низких температурах вязкость воды быстро увеличивается, но при повышении давления не снижается от ожидаемого увеличения, как это происходит с другими жидкостями. При температуре 30 °C и низком давлении у воды отмечается аномальное свойство – при повышении давления в таком случае, вязкость воды неожиданно снижается, а не повышается [78]. Ослабление водородных связей, вызванное сокращением межмолекулярного расстояния, обеспечивает

более свободное перемещение молекул воды. Снижение вязкости, по-видимому, становится минимальным при 150 МПа, но затем увеличивается, следуя общей тенденции при повышении давления [79]². При достаточно высоком давлении (выше 200 МПа) вязкость воды значительно возрастает по сравнению с таковой при атмосферном давлении. Удельный объем и теплоемкость воды равномерно уменьшаются вместе с давлением в результате ослабления водородных связей, которые являются энергетическим хранилищем.

Диэлектрическая проницаемость воды увеличивается при повышении давления, что, в сочетании с увеличением плотности, проявляется как уменьшение силы электростатических взаимодействий [80]. При повышении давления плотность увеличивается [81], в то время как основная структура тетраэдрических водородных связей сохраняется примерно до 1 ГПа, что является пределом стабильности жидкой воды при 27 °C [82]. Исследование плотности водных растворов *N*-оксида триметиламина, измеренной при значениях давления от 0.1 до 100 МПа, показывает, что концентрационная зависимость плотности минимальна при давлении 75 МПа и выше. Если температура и концентрация слишком высоки, по мере повышения давления кажущийся молярный объем *N*-оксида триметиламина в водном растворе увеличивается. Учитывая рассмотренные термодинамические критерии, можно сделать вывод о том, что подобные гидрофобные вещества выполняют в воде функцию структурообразующих агентов [83].

Объяснением всех этих эффектов, по-видимому, может служить увеличение взаимопроникновения связанных водородом сетей при давлении около 200 МПа (при 17 °C); взаимопроникновение кластеров, связанных водородом, более предпочтительно по сравнению с более сильным изгибом или разрывом водородных связей. Такая структурная организация жидкой воды при высоком давлении соответствует структуре, обнаруженной при рассеянии нейтронов [84], и предполагает, что структурирование жидкой воды при высоком давлении аналогично структуре ледяных фаз, полученных при высоком давлении [85].

Воздействие высокого давления на свойства растворов имеет важное значение для понимания функционирования микроорганизмов, живущих

² Revised Release on the IAPS Formulation 1985 for the Viscosity of Ordinary Water Substance. Erlangen, Germany: The International Association for the Properties of Water and Steam; 1997. 15 p. <https://doc.modelica.org/Modelica%204.0.0/Resources/Documentation/Media/Water/IF97documentation/visc.pdf>. Дата обращения 24.05.2023. / Accessed May 24, 2023.

в океане при давлении до 100 МПа. Такое давление может влиять на структуру и плотность водных растворов осмолитов, которые воздействуют на осмотическое давление внутри организмов и стабильность их ферментов [81].

ОБРАЗОВАНИЕ ПУЗЫРЬКОВ

В течение последнего десятилетия микро- и нанопузырьки (МНП) были предметом активного изучения. Речь идет о частицах газа размером около нескольких сотен нанометров и с объемной концентрацией в интервале приблизительно от 1 до 5 (максимум до 12) $\times 10^6 \text{ см}^{-3}$ [86]. Характеристики МНП включают повышенную растворимость газов в жидкостях, снижение трения, отрицательные или положительные дзета-потенциалы и образование свободных радикалов [87–89]. Некоторые авторы указывают на резкое увеличение электропроводности воды с МНП [90], в то время как другие приводят доказательства снижения электропроводности по сравнению с очищенной водой [91]. Очевидно, что пузырьки воздуха в воде нельзя считать нейтральными, и что ионы тесно связаны с механизмом образования этих пузырьков и, таким образом, влияют на свойства раствора: кроме того, в их стабилизации участвует селективная адсорбция растворенных анионов на границе раздела нанопузырьков (НП) [86]. Согласно наблюдениям, значение pH раствора либо увеличивается, либо уменьшается, что также подтверждает данную гипотезу [92]. Электрические поля, возникающие вокруг пузырьков из-за их поляризации, оказывают влияние друг на друга. Согласно данным, полученным методом ЯМР, количество НП положительно коррелирует со временем релаксации воды T2. Увеличение T2 при образовании НП указывает на то, что подвижность молекул воды возрастает [93].

Было показано, что ультрачистая вода с пузырьками водорода обладает свойствами, отличными от свойств восстановительной водородной воды и водопроводной воды. Ученые доказали, что pH и окислительно-восстановительный потенциал изменялись на 0.6 и почти на 1000 мВ соответственно по сравнению с водопроводной водой [94]. Также было обнаружено, что, как и в случае встряхивания, в воде с НП образуются активные формы кислорода (АФК). Было установлено, что флуоресцентная реакция на АФК сохраняется в течение 2 дней, а количество АФК имеет положительную корреляцию с числовой плотностью НП в воде [95]. Положительные и отрицательные биологические эффекты НП зависят от размера организма и его восприимчивости к АФК, размера и количества НП, температуры, скорости потока и характера

жидкости. Известно, что НП оказывают негативное воздействие на бактерии и положительное – на дрожжи [96].

В последнее время значительное внимание уделяется применению МНП технологии в биологических процессах. Были представлены данные о том, что вода, содержащая МНП, ускоряет рост растений и моллюсков, а также используется при аэробном культивировании дрожжей [97]. Эбина и соавторы показали, что вода с НП кислорода способствует росту растений, рыб и мышей [98]. Курата и соавторы применяли микропузырьки кислорода в системе культивирования клеток остеобластов и выявили более высокую активность щелочной фосфатазы, что было связано с повышенной активностью клеток остеобластов [99]. Парк и соавторы обнаружили, что при выращивании в одинаковых условиях масса салата латука, обработанного микропузырьками, в сыром виде была в 2.1 раза больше массы салата, обработанного макропузырьками [100]. Ушикубо с соавторами показали, что при плавании колеоптильных клеток ячменя в воде после генерации МНП кислорода скорость потока цитоплазмы внутри клеток ускорялась [101]. Более того, НП могут обеспечивать транспортный механизм для доставки газа к мембране или клетке и, таким образом, изменять функцию клетки [102, 103]. Лю и соавторы также продемонстрировали, что скорость прорастания семян ячменя, замоченных в воде с содержанием МНП, была на 15–25% выше, чем у семян, замоченных в дистиллированной воде. Водопроводная вода, содержащая НП, сокращает число разновидностей бактерий и уменьшает отложение минеральных осадков [104]. Методом ЯМР было установлено, что скорость прорастания семян, погруженных в воду, содержащую НП, на 15–25% выше и характеризуется большим временем спин-решеточной и спин-спиновой релаксации [93].

ОБРАБОТКА С ПОМОЩЬЮ ВИХРЕВОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ, ВСТРЯХИВАНИЯ И ИНТЕНСИВНОЙ ВИБРАЦИИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ РАЗВЕДЕНИЕМ

Одним из наиболее распространенных механических воздействий на воду является энергичное встряхивание. Эта технология предполагает использование вихревого смесителя, магнитной мешалки и других подобных устройств, а также обычного встряхивания. Было показано, что вода, обработанная вихревым перемешиванием, имеет более высокую электропроводность, чем необработанная вода (2.8–2.9 дСм/м против 2.5 дСм/м), пониженную вязкость (на 3–17% в зависимости от качества

воды) и повышенную теплоемкость (на 3%)³. Водные растворы, подвергнутые механической обработке, также оказывают биологическое воздействие. Исследование, в котором изучалось воздействие воды, обработанной вихревым перемешиванием, на растения томатов, показало, что у таких растений высота и ширина стебля были значительно больше, независимо от их культуры. Как более высокая электропроводность, так и более высокая доступность питательных веществ в воде, обработанной вихревым перемешиванием, могут оказывать на растения томатов легкий положительный эффект [105].

Некоторые простые организмы чувствительны к механически обработанной воде. Динофлагелляты усиливают свою биолюминесценцию в ответ на воздействие среды (морской воды с солями), подвергнутой встряхиванию. Данный эффект наблюдается через 10 мин после механического воздействия [106]. Было показано, что физиологический солевой раствор RNS60, содержащий НП кислорода, полученный в результате воздействия на обычный физиологический раствор течением Тейлора–Куэтта–Пуазейля (ТКП) при повышенном давлении кислорода, ингибирует экспрессию провоспалительных молекул в глиальных клетках за счет опосредованного фосфатидилинозитол-3-киназой (PI3K) усиления IκBα. Таким образом, обработка RNS60 снижает активацию астроцитов и микроглии и уменьшает апоптоз нейронов в головном мозге мышей с черепно-мозговой травмой [107]. Раствор RNS60 также обладает иммуномодулирующим действием [108]. Было обнаружено, что в деионизированной воде, насыщенной атмосферными газами после механического встряхивания, в синей области спектра возникает долгоживущая люминесценция.

Значительно шире изучено воздействие на свойства растворов, оказываемое интенсивной вибрационной обработкой в сочетании с этапами последовательного разведения. Эта технология часто используется для приготовления сверхвысоких или высоких разведений (СВР), которые относятся к препаратам биологически активных веществ с чрезвычайно низкой молярностью, часто превышающей число Авогадро [109]. Поскольку здесь сочетаются несколько видов физического воздействия (такие как давление, температура, образование НП и т.д.), то данную технологию следует рассматривать как сложный физический процесс, который изменяет свойства воды [3, 110–112]. Свойства СВР, полученных с использованием этой технологии (например, электропроводность,

концентрация растворенного газа, скорость ультразвуковой волны, pH, поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость и спектральная чувствительность), существенно отличаются от свойств исходного раствора вещества, а также от свойств растворителя (воды) и могут быть объяснены образованием наноассоциатов [111–119]. Другой пример аномальных свойств таких разведений, это тот факт, что СВР, получаемые в ходе технологической обработки вещества, могут обладать рядом аномальных свойств – например, способностью перехода молекул кислорода в водном растворе из триплетного в синглетное состояние, что может свидетельствовать о снятии или обходе спинового (квантового) запрета [3, 120]. Кроме того, для разведений, насыщенных НП, которые образуются в результате перемешивания в турбулентном потоке, было показано, что концентрация H_2O_2 в растворе увеличивается с каждым последующим этапом разведения. Данный факт свидетельствует о том, что образование свободных радикалов может изменяться, и концентрация пероксида водорода, получаемого из молекул воды и атмосферного кислорода, увеличивается в процессе энергичного встряхивания [4]. Было обнаружено, что скорость образования АФК возрастает экспоненциально при увеличении частоты механического воздействия. Основные способы генерации пероксида водорода, вероятно, связаны с образованием синглетного кислорода и его дальнейшим восстановлением, а альтернативным путем является образование перекиси водорода в результате рекомбинации гидроксильных радикалов [121]. Как правило, сразу после механического воздействия pH воды повышается. Методом капельного испарения было показано, что встряхивание фармацевтических препаратов, полученных описанным образом (по сравнению с аккуратным перемешиванием образцов), вызывало образование структур, которые характеризовались более выраженным отсутствием упорядоченности (параметр энтропии), увеличенными промежутками между элементами структуры (параметр лакуарности) и меньшей сложностью (параметр локальной связанной фрактальной размерности) [122]. Согласно литературным данным, добавление веществ в сверхмалых концентрациях приводит к изменению структуры воды, то есть к изменению ее водородных связей [123–125]. Было продемонстрировано, что спектры рассеяния воды в ближнем ультрафиолетовом диапазоне значительно изменяются после интенсивной вибрационной обработки в сочетании с этапом последовательного разведения, причем эти изменения сохраняются на протяжении нескольких часов после воздействия [126]. Было показано, что механические колебания дозвуковой частоты увеличивают

³ Watreco. VPT – Vortex Process Technology. URL: <https://www.watreco.com/technology>. Дата обращения 31.08.2021. / Accessed August 31, 2021.

окислительно-восстановительный потенциал воды, который также сохраняется в течение значительного периода времени [127].

Имеются данные о том, что в СВР сохраняются молекулы исходного вещества [4, 118, 128, 129], в то время как обычное энергичное встряхивание (с использованием вихревого смесителя или аналогичных устройств) удаляет пузырьки из раствора, в том числе с адсорбированными примесями. Многократные последовательные разведения сохраняют молекулы исходного вещества, которые могут стать центрами формирования новых стабильных [130–133] НП структур, образующихся во время интенсивного механического процесса (например, приготовления СВР), и высокоорганизованной воды вокруг них [134]. Ряд авторов заявляют о возможности сохранения молекул исходного вещества даже в высоких разведениях, что может быть обусловлено эффектом флотации [2, 4, 10, 118, 129, 135, 136], однако свойства высоких разведений не определяются наличием остаточных молекул исходного вещества. «Носителем» активности, отвечающей за особые физические, химические и биологические свойства сверхвысоких разведений, по всей вероятности, являются спонтанно образующиеся наноассоциаты [113, 119].

В СВР веществ также экспериментально обнаружены долгоживущие нано- и микрочастицы неизвестной природы [118, 134, 137–139]. Стабильность этих кластеров может быть достигнута за счет присутствия в воде дейтерия [123, 140], остаточных количеств исходного вещества [118, 129] или примесей (ионов, силикатов), выделяющихся с поверхностей емкостей, используемых для последовательных разведений, в сочетании с интенсивной вибрационной обработкой [141]. Экспериментально показано, что нанокремний может самостоятельно собираться в тримерные структуры [142–147]. Адсорбция ионов (из стекла или воды) или гидрофобных молекул на поверхности гетерофазных элементов делает их более стабильными. Долговечность НП и ее корреляция с материалом используемого флакона могут быть связаны с отрицательным зарядом НП. Поверхность стекла становится отрицательно заряженной из-за гидролиза кремния и диссоциации SiOH на SiO^- и H^+ , и поэтому заряженные НП поддерживают стабилизирующее электрическое взаимодействие [148, 149].

Считается, что отдельные плотностные неоднородности объединяются в гигантские гетероструктуры, топология которых зависит от праймера, то есть остаточного исходного вещества [140]. Эти наноструктуры могут поддерживаться в процессе разведения благодаря их движению к гидрофобным поверхностям (пластиковый наконечник пипетки) или электростатическим взаимодействиям, если используются стеклянная

пипетка/чип или емкость из стекла, которые окружены электрическим полем, образующим новые кластеры при каждом разведении [150].

Можно сделать вывод о том, что процесс последовательного разведения в сочетании с интенсивной вибрационной обработкой является эффективным методом получения стабилизированных структур в водных растворах. Особые биологические свойства водных растворов, подвергнутых процессу последовательного разведения в сочетании с интенсивной вибрационной обработкой, также определяются специфичностью исходного вещества и открывают новые возможности для лечения различных заболеваний, что было продемонстрировано в ряде исследований [151–159]. Это также может быть полезно в технологии, где обработка пьезокерамики соответствующими СВР при горячем прессовании приводит к изменению физических свойств полученных керамических образцов [160]. Таким образом, активность СВР сохраняется, даже несмотря на высокотемпературную обработку. Последовательные разведения растворителя, не содержащего исходного вещества (контроль), с последующей интенсивной вибрационной обработкой также приводят к образованию наноструктур, отличных от наноструктур в воде, но их свойства (активность) будут лишены специфичности [161].

Сельскохозяйственные исследования показали, что добавление СВР веществ приводит к увеличению выработки хлорофилла, значительно изменяет аминокислотный профиль и выработку аминокислот, а также фотосинтез, скорость прорастания и метаболизм. С использованием электрофоретических и микроскопических методов была продемонстрирована способность высокого разведения формальдегида влиять на скорость деметилирования/реметилирования вератриновой кислоты бактериями *Rhodococcus erythropolis* [162]. Кроме того, скорость прорастания семян пшеницы, обработанных СВР, значительно возрастает, когда в процессе разведения увеличивается количество встряхиваний [163, 164]. Все эти (и многие другие) физико-химические реакции, а также влияние на живые системы, подвергнутые воздействию воды и водных растворов, полученных в процессе интенсивной вибрационной обработки и разведения, подчеркивают важность данного подхода во многих дисциплинах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данного обзора был показано, что физическая обработка воды может вызывать изменения как в физико-химических, так и в биологических свойствах воды и водных растворов. Многие

из свойств, перечисленных в таблице, могут изменяться в ответ на определенное воздействие. Поскольку за свойства воды отвечает ее структура, большинство видов воздействия направлены на кластеризацию молекул воды (образование, разрушение и объединение), изменение межмолекулярного расстояния и характера водородных связей, а также образование и схлопывание пузырьков.

Эти структурные модификации могут изменять основные свойства воды, такие как теплоемкость, молярный объем, коэффициент теплового расширения, коэффициент изотермической сжимаемости, растворимость воздуха в воде, расширение воды при повышении температуры и вязкость при понижении температуры. Экспериментально показано, что нагревание уменьшает сжимаемость воды и снижает растворимость воздуха в воде, а охлаждение повышает ее вязкость, в то время как изменения молярного объема и скорости расширения имеют неравномерный характер.

Акустическое воздействие также приводит к значительным изменениям. Этот тип воздействия делает структуру воды крупнозернистой, то есть увеличивает количество крупных кластеров, повышает pH и температуру внутри кавитационного пузырька и приводит к образованию различных свободных радикалов.

Высокое давление усиливает такие физические свойства воды, как вязкость, самодиффузия и сжимаемость. При высоком давлении вязкость воды значительно возрастает. Однако при температуре 30 °C у воды наблюдается аномальное поведение – при повышении давления вязкость уменьшается и может снижаться до 150 МПа, а затем увеличиваться, следуя общей тенденции. Также было показано, что при повышении давления удельный объем и теплоемкость воды равномерно уменьшаются, в то время как диэлектрическая проницаемость и плотность, как правило, увеличиваются.

Некоторые исследователи указывают на резкое увеличение электропроводности воды, содержащей МНП, в то время как другие авторы сообщают о снижении электропроводности по сравнению с очищенной водой. Было доказано, что pH и окислительно-восстановительный потенциал изменяются на 0.6 и 1000 мВ соответственно по сравнению с исходной водой. Для воды, обработанной НП, наблюдаются изменения во времени спин-спиновой и спин-решетчатой релаксации, образование АФК, а также повышение растворимости газов в жидкостях и снижение трения.

Применение технологии вихревого перемешивания приводит к увеличению электропроводности воды и снижению вязкости по мере удаления нерастворенных газов, однако после такой обработки электропроводность увеличивается на 3%.

Интенсивная вибрационная обработка и процесс разведения также оказывают выраженное воздействие на воду. При такой обработке изменяются такие характеристики воды, как электропроводность, концентрация растворенного газа, скорость ультразвуковой волны, pH, поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость и спектральный отклик. При увеличении частоты механического воздействия интенсивное перемешивание раствора приводит к ускорению образования АФК, повышению pH, изменению спектров рассеяния воды в ближнем ультрафиолетовом диапазоне и повышению окислительно-восстановительного потенциала. Одним из возможных объяснений этого феномена является формирование наноассоциатов.

Что касается влияния на живые системы, обработка воды различными методами, такими как ультразвуковое воздействие, образование пузырьков, интенсивная вибрационная обработка или интенсивное перемешивание, в том числе с помощью процесса последовательного разведения, изменяет биологические свойства воды. Многие авторы сообщают об улучшении роста и развития организмов, а также растений после замачивания семян в обработанной воде. Вода, прошедшая обработку различными видами механического воздействия, оказывает благотворный эффект на скорость прорастания семян, массу растений и ширину стебля, а также на рост рыб и мышей. В практическом отношении наиболее значимым является способность технологически обработанных разведений оказывать модифицирующее воздействие на исходное вещество, что позволяет использовать их в технике для улучшения свойств материалов и в медицине для разработки лекарственных средств, оказывающих физическое (прямое) воздействие на молекулы-мишени. Следует отметить, что большинство данных о биологических эффектах обработанных водных растворов были экспериментально получены для растворов, подвергнутых перемешиванию в сочетании с последовательным разведением. Другие тестовые факторы практически не изучены, поэтому для развития данного направления требуются дальнейшие исследования.

Благодарности

Работа финансировалась ООО «НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ», Москва, Россия.

Acknowledgments

The study was supported by Materia Medica Holding, Moscow, Russia.

Вклад авторов

Е.С. Дон – концептуализация, поиск данных, написание исходного варианта текста статьи;

Г.С. Степанов – концептуализация, рецензирование и редактирование текста статьи;

С.Т. Тарасов – научное консультирование, рецензирование и редактирование текста статьи.

Authors' contributions

E.S. Don – conceptualization, data search, writing the original draft;

G.O. Stepanov – conceptualization, review and editing the text of the manuscript;

S.A. Tarasov – supervision, review and editing the text of the manuscript.

Конфликт интересов

Авторы заявили о следующих потенциальных конфликтах интересов в связи с авторством и/или публикацией этой статьи: все авторы данной статьи являются сотрудниками ООО «НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ» (полностью или частично). ООО «НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ» приняла решение опубликовать работу и покрыла расходы, связанные с публикацией статьи, принимала участие в написании рукописи.

Conflicts of interest

The authors declared the following potential conflicts of interest with respect to the research, authorship, and/or publication of this article: E.S. Don, G.O. Stepanov, and S.A. Tarasov are employees of *Materia Medica Holding* (fully or partly). Employees of *Materia Medica Holding* made a decision to publish the work and took part in the manuscript writing. *Materia Medica Holding* produces the drugs based on the technology of serial dilution process combined with external treatment.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Bruskov V.I., Chemikov A.V., Ivanov V.E., Karmanova E.E., Gudkov C.V. Formation of the Reactive Species of Oxygen, Nitrogen, and Carbon Dioxide in Aqueous Solutions under Physical Impacts. *Phys. Wave Phen.* 2020;28(2):103–106. <https://doi.org/10.3103/S1541308X2002003X>

2. Shcherbakov I. Specific features of the concentration dependences of impurities in condensed media. *Phys. Wave Phen.* 2020;28(2):83–87. <http://doi.org/10.3103/S1541308X20020156>

3. Gudkov S.V., Penkov N.V., Baimler I.V., Lyakhov G.A., Pustovoy V.I., Simakin A.V., Sarimov R.M., Shcherbakov I.A. Effect of Mechanical Shaking on the Physicochemical Properties of Aqueous Solutions. *Int. J. Mol. Sci.* 2020;21(21):8033. <https://doi.org/10.3390/ijms21218033>

4. Gudkov S.V., Lyakhov G.A., Pustovoy V.I., Shcherbakov I.A. Influence of Mechanical Effects on the Hydrogen Peroxide Concentration in Aqueous Solutions. *Phys. Wave Phen.* 2019;27(2):141–144. <http://doi.org/10.3103/S1541308X19020092>

5. Baymler I.V., Gudkov S.V., Sarimov R.M., Simakina A.V., Shcherbakov I.A. Concentration Dependences of Molecular Oxygen and Hydrogen in Aqueous Solutions. *Dokl. Phys.* 2020;65(1):5–7. <https://doi.org/10.1134/S1028335820010085>

6. Lauterborn W. High-speed photography of laser-induced breakdown in liquids. *Appl. Phys. Lett.* 1972;21(1):27–29. <https://doi.org/10.1063/1.1654204>

7. Bunkin N.F., Bunkin F.V. The new concepts in the optical breakdown of transparent liquids. *Laser Physics*. 1993;3(1):63–78. URL: https://www.researchgate.net/publication/298926340_The_New_Concepts_in_the_Optical_Breakdown_of_Transparent_Liquids

8. Mai-Prochnow A., Zhou R., Zhang T., Ostrikov K.K., Mugunthan S., Rice S.A., Cullen P.J. Interactions of plasma-activated water with biofilms: inactivation, dispersal effects and mechanisms of action. *NPJ Biofilms Microbiomes*. 2021;7(1):11. <https://doi.org/10.1038/s41522-020-00180-6>

9. Zhao Y.M., Patange A., Sun D.W., Tiwari B. Plasma-activated water: Physicochemical properties, microbial inactivation mechanisms, factors influencing antimicrobial effectiveness, and applications in the food industry. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2020;19(6):3951–3979. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12644>

10. Shcherbakov I. Influence of External Impacts on the Properties of Aqueous Solutions. *Phys. Wave Phen.* 2021;29(2):89–93. <http://doi.org/10.3103/S1541308X21020114>

11. Brini E., Fennell C.J., Fernandez-Serra M., Hribar-Lee B., Lukšić M., Dill K.A. How Water's Properties Are Encoded in Its Molecular Structure and Energies. *Chem. Rev.* 2017;117(19):12385–12414. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00259>

12. Geesink G.J.H., Jerman I., Meijer D.K.F. Water, The Cradle of Life via its Coherent Quantum Frequencies. *Water*. 2020;11:78–108. <http://dx.doi.org/10.14294/WATER.2020.1>

13. Wang L.P., Head-Gordon T., Ponder J.W., Ren P., Chodera J.D., Eastman P.K., Pande V.S. Systematic Improvement of a Classical Molecular Model of Water. *J. Phys. Chem. B*. 2013; 117:9956–9972. <https://doi.org/10.1021/jp403802c>
14. Plummer T.H., Waigh R.D. Water structure theory and some implications for drug design. *J. Pharm. Pharmacol.* 2002;54(9):1155–1179. <https://doi.org/10.1211/002235702320402008>
15. Cisneros G.A., Wikfeldt K.T., Ojamäe L., Lu J., Xu Y., Torabifard H., Bartók A.P., Csányi G., Molinero V., Paesani F. Modeling Molecular Interactions in Water: From Pairwise to Many-Body Potential Energy Functions. *Chem. Rev.* 2016;116(3):7501–7528. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00644>
16. Bellissent-funel M.-C., Hassanali A., Havenith M., Henchman R., Pohl P., Sterpone F., Van Der Spoel D., Xu Y., Garcia A.E. Water Determines the Structure and Dynamics of Proteins. *Chem. Rev.* 2016;116(13):7673–7697. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00664>
17. Tan D., Garcia F. Main group mechanochemistry: from curiosity to established protocols. *Chem. Soc. Rev.* 2019;48(8):2274–2292. <https://doi.org/10.1039/c7cs00813a>
18. Howard J.L., Cao Q., Browne D.L. Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer? *Chem. Sci.* 2018;9(12):3080–3094. <https://doi.org/10.1039/c7sc05371a>
19. Do J.L., Fris T. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. *ACS Cent. Sci.* 2017;3(1):13–19. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00277>
20. Andersen J., Mack J. Mechanochemistry and organic synthesis: from mystical to practical. *Green Chem.* 2018;20(7):1435–1443. <http://doi.org/10.1039/C7GC03797J>
21. Roy R., Tiller W.A., Bell I., Hoover M.R. The Structure Of Liquid Water; Novel Insights From Materials Research; Potential Relevance To Homeopathy. *Materials Research Innovations*. 2005;9(4):98–103. <https://doi.org/10.1080/14328917.2005.11784911>
22. Wu T., Brant J.A. Magnetic Field Effects on pH and Electrical Conductivity: Implications for Water and Wastewater Treatment. *Environmental Engineering Science*. 2020;37(11):717–727. <https://doi.org/10.1089/ees.2020.0182>
23. Wang Y., Wei H., Li Z. Effect of magnetic field on the physical properties of water. *Results in Physics*. 2018;8:261–267. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.12.022>
24. Chibowski E., Szcześ A., Hołysz L. Influence of Magnetic Field on Evaporation Rate and Surface Tension of Water. *Colloids and Interfaces*. 2018;2(4):68. <https://doi.org/10.3390/colloids2040068>
25. Sronsri C., U-yen K., Sittipol W. Analyses of vibrational spectroscopy, thermal property and salt solubility of magnetized water. *J. Mol. Liquids*. 2021;323:114613. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114613>
26. Bernal J.D., Fowler R.H. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. *J. Chem. Phys.* 1933;1:515–548. <https://doi.org/10.1063/1.1749327>
27. Meyer H.H. Über den Einfluß der Temperatur und gelöster Elektrolyte auf das monochromatische Debye-Scherrer-Diagramm des Wassers. *Ann. Phys.* 1930;397(6):701–734. <https://doi.org/10.1002/andp.19303970603>
28. Stewart G.W. The Cybotactic (Molecular Group) Condition in Liquids; the Nature of the Association of Octyl Alcohol Molecules. *Phys. Rev.* 1930;35(7):726–732. <https://doi.org/10.1103/physrev.35.726>
29. Amaldi E. Über den Ramaneffekt des CO. *Zeitschrift für Physik*. 1932;79(7–8):492–494. <https://doi.org/10.1007/BF01342171>
30. Omta A.W., Kropman M.F., Woutersen S., Bakker H.J. Negligible effect of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water. *Science*. 2003;301(5631):347–349. <https://doi.org/10.1126/science.1084801>
31. Fecko C.J., Eaves J.D., Loparo J.J., Tokmakoff A., Geissler P.L. Ultrafast hydrogen-bond dynamics in the infrared spectroscopy of water. *Science*. 2003;301(5640):1698–1702. <http://doi.org/10.1126/science.1087251>
32. Smith J.D., Smith J.D., Cappa C.D., Wilson K.R., Messer B.M., Cohen R.C., Saykally R.J. Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water. *Science*. 2004;306:851–853. <https://doi.org/10.1126/science.1102560>
33. Stipokin I.V., Weeraman C., Pieniazek P.A., Shalhout F.Y., Skinner J.L., Benderskii A.V. Hydrogen bonding at the water surface revealed by isotopic dilution spectroscopy. *Nature*. 2011;474(7350):192–195. <https://doi.org/10.1038/nature10173>
34. Richardson J.O., Pérez C., Lobsiger S., Reid A.A., Temelso B., Shields G.C., Kisiel Z., Wales D.J., Pate B.H., Althorpe S.C. Concerted hydrogen-bond breaking by quantum tunneling in the water hexamer prism. *Science*. 2016;351(62–79):1310–1313. <https://doi.org/10.1126/science.aae0012>
35. Röntgen W.C. Ueber die Constitution des flüssigen Wassers. *Ann. Phys.* 1892;281(1):91–97. <https://doi.org/10.1002/andp.18922810108>
36. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. 2nd ed. Ithaca, NY: Cornell University Press; 1939. 663 p.
37. Samoilov O.Y. *Structure of Aqueous Solutions of Electrolytes and Hydration of Ions*. NY: Consultants Bureau; 1965. 185 p.
38. Bushuev Y.G. Properties of the network of the hydrogen bonds of water. *Russ. Chem. Bull.* 1997;46(5):888–891. <https://doi.org/10.1007/BF02496112>
39. Bushuev Y.G., Lyashchenko A.K. Structural Characteristics of H-Bond Networks in Water: 3D Model. *Russ. J. Phys. Chem.* 1995;69(1):33–38.
40. Malenkov G. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties. *J. Phys. Condens. Matter*. 2009;21(28):283101. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/28/283101>
41. Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L. Chemical Bonds in Biochemistry. In: *Biochemistry*. 5th edition. NY: W.H. Freeman and Company; 2010. P. 42–51.
42. Suresh S.J., Naik V.M. Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data. *J. Chem. Phys.* 2000;113(21):9727–9732. <http://doi.org/10.1063/1.1320822>
43. Oka K., Shibue T., Sugimura N., Watabe Y., Winther-Jensen B., Nishide H. Long-lived water clusters in hydrophobic solvents investigated by standard NMR techniques. *Sci. Rep.* 2019;9(1):223. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36787-1>
44. Lobyshev V.I., Solovei A.B., Bulienkov N.A. Computer modular design of parametric structures of water. *Biophysics*. 2003;48(6):932–941. [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(03\)00115-6](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(03)00115-6)
45. Maheshwary S., Patel N., Sathyamurthy N., Kulkarni A.D., Gadre S.R. Structure and Stability of Water Clusters (H₂O)_n, n = 8–20: An Ab Initio Investigation. *Phys. Chem. A*. 2001; 105(46):10525–10537. <https://doi.org/10.1021/jp013141b>
46. Elsaesser T. Ultrafast memory loss and relaxation processes in hydrogen-bonded systems. *Biol. Chem.* 2009;390(11):1125–1132. <https://doi.org/10.1515/bc.2009.126>

47. Chaplin M.F. A proposal for the structuring of water. *Biophys. Chem.* 2003;83(3):211–221. [https://doi.org/10.1016/s0301-4622\(99\)00142-8](https://doi.org/10.1016/s0301-4622(99)00142-8)
48. Müller A., Bögge H., Diemann E. Structure of a cavity-encapsulated nanodrop of water. *Inorg. Chem. Commun.* 2003;6(1):52–53. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(02\)00679-2](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(02)00679-2)
49. Garcia-Ratés M., Miró P., Poblet J.M., Bo C., Avalo J.B. Dynamics of encapsulated water inside Mo132 cavities. *Phys. Chem. B.* 2011;115(19):5980–5992. <https://doi.org/10.1021/jp110328z>
50. Fujii A., Mizuse K. Infrared spectroscopic studies on hydrogen-bonded water networks in gas phase clusters. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2012;32(2):266–307. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2012.760836>
51. Lenz A., Ojamäe L. A theoretical study of water equilibria: the cluster distribution versus temperature and pressure for $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1-60$, and ice. *J. Chem. Phys.* 2009;131(13):134302. <https://doi.org/10.1063/1.3239474>
52. Buck U., Pradzynski C., Zeuch T., Dieterich J., Hartke B. A size resolved investigation of large water clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014;16(15):6859–6871. <https://doi.org/10.1039/c3cp55185g>
53. Cole W.T.S., Farrell J.D., Wales D.J., Saykally R.J. Structure and torsional dynamics of the water octamer from THz laser spectroscopy near 215 μm . *Science.* 2016;352(6290):1194–1197. <https://doi.org/10.1126/science.aad8625>
54. Marcus Y. Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking. *Chem. Rev.* 2009;109(3):1346–1370. <https://doi.org/10.1021/cr8003828>
55. Shu L., Jegatheesan L., Jegatheesan V., Li, C-Q. The structure of water. *Fluid Phase Equilibria.* 2020;511:112514. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112514>
56. Goncharuk V.V., Orekhova E.A., Malyarenko V.V. Influence of temperature on water clusters. *J. Water Chem. Technol.* 2008;30(2):80–84. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08020033>
57. Baranov A.V., Petrov V.I., Fedorov A.V., Chernyakov G.M. Effect of microscopic NaCl impurities on clustering dynamics in liquid water: low-frequency Raman spectroscopy. *J. Exper. Theor. Phys. Lett. (JETP Letters).* 1993;57(6):371–375.
58. Farashchuk N.F., Telenkova O.G., Mikhailova R.I. Recovery of water structure after boiling. *Water Purification. Water Treatment. Water Supply.* 2008; 6(6):20–21 (in Russ.).
59. Syroeshkin A.V., Smirnov A.N., Goncharuk V.V., et al. Water as heterogeneous structure. *INVESTIGATED in RUSSIA.* 2006;9:843–854 (in Russ.).
60. Sotthewes K., Bampoulis P., Zandvliet H.J.W., Lohse D., Poelsema B. Pressure-Induced Melting of Confined Ice. *ACS Nano.* 2017;11(12):12723–12731. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07472>
61. Riesz P., Kondo T. Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications. *Free Radic. Biol. Med.* 1992;13(3):247–270. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(92\)90021-8](https://doi.org/10.1016/0891-5849(92)90021-8)
62. Didenko Y., McNamara W., Suslick S. Hot Spot Conditions during Cavitation in Water. *J. Am. Chem. Soc.* 1999;121(24):5817–5818. <https://doi.org/10.1021/ja9844635>
63. Yusof N.S., Babgi B., Alghamdi Y., Aksu M., Madhavan J., Ashokkumar M. Physical and chemical effects of acoustic cavitation in selected ultrasonic cleaning applications. *Ultrason. Sonochem.* 2016;29:568–576. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.013>
64. Nizamani S., Kazi T.G., Afridi H.I. Ultrasonic-energy enhance the ionic liquid-based dual microextraction to preconcentrate the lead in ground and stored rain water samples as compared to conventional shaking method. *Ultrason. Sonochem.* 2018;40(Part A):265–270. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.024>
65. Kovalenko V.F., Glazkova V.V. The influence of acoustic waves on water structure properties. *Biomed. Eng. Electron.* 2013;(1):2–14 (in Russ.). URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19825530>
66. Ivanov E.G., Kokorin N.V., Chevachina E.E. The activation of water informational qualities by method of acoustic cavitation. *Bulletin NGIEI.* 2017;4(71):16–27 (in Russ.). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/aktivizatsiya-informatsionnyh-kachestv-vody-sposobom-akusticheskoy-kavitatsii>
67. Skinner L.B., Benmore C.J., Neufeind J.C., Parise J.B. The structure of water around the compressibility minimum. *J. Chem. Phys.* 2014;141(12):214507. <https://doi.org/10.1063/1.4902412>
68. Chesnoy J., Ricard D. Experimental study of vibrational relaxation in liquid hydrogen chloride. *Chem. Phys. Lett.* 1980;73(3):433–437. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80689-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80689-0)
69. Lock J., Bakker H.J. Temperature dependence of vibrational relaxation in liquid H_2O . *J. Chem. Phys.* 2002;117:1708–1713. <https://doi.org/10.1063/1.1485966>
70. Hobley J., Kuge Y., Gorelik S., Kasuya M., Hatanaka K., Kajimoto S., Fukumura H. Water expansion dynamics after pulsed IR laser heating. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008;10(34):5256–5263. <https://doi.org/10.1039/b805838e>
71. Fenkes M., Fitzpatrick J.L., Ozolina K., Shiels H.A., Nudds R.L. Sperm in hot water: direct and indirect thermal challenges interact to impact on brown trout sperm quality. *J. Exp. Biol.* 2017;220(Part 14):2513–2520. <https://doi.org/10.1242/jeb.156018>
72. Bari M.L., Inatsu Y., Isobe S., Kawamoto S. Hot water treatments to inactivate *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella* in mung bean seeds. *J. Food. Prot.* 2008;71(4):830–834. <https://doi.org/10.4315/0362-028x-71.4.830>
73. Bari M.L., Sugiyama J., Kawamoto S. Repeated quick hot-and-chilling treatments for the inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 in mung bean and radish seeds. *Foodborne Pathog. Dis.* 2009;6(1):137–143. <https://doi.org/10.1089/fpd.2008.0143>
74. Dai D., Rhoads W.J., Edwards M.A., Pruden A. Shotgun Metagenomics Reveals Taxonomic and Functional Shifts in Hot Water Microbiome Due to Temperature Setting and Stagnation. *Front. Microbiol.* 2018;9:2695. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02695>
75. Brazeau R.H., Edwards M.A. Role of Hot Water System Design on Factors Influential to Pathogen Regrowth: Temperature, Chlorine Residual, Hydrogen Evolution, and Sediment. *Environ. Eng. Sci.* 2013;30(10):617–627. <https://doi.org/10.1089/ees.2012.0514>
76. Dai D.J., Proctor C.R., Williams K., Edwards M.A., Pruden A. Mediation of effects of biofiltration on bacterial regrowth, *Legionella pneumophila*, and the microbial community structure under hot water plumbing conditions. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2018;4(2):183–194. <https://doi.org/10.1039/C7EW00301C>
77. Ranieri U., Giura P., Gorelli F.A., Santoro M., Klotz S., Gillet P., Paolasini L., Koza M.M., Bove L.E. Dynamical crossover in hot dense water: The hydrogen bond role. *J. Phys. Chem. B.* 2016;120(34):9051–9059. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04142>

78. Bridgman P.W. The viscosity of liquids under pressure. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 1925;11(10):603–606. <https://doi.org/10.1073/pnas.11.10.603>
79. Lodemann H.D. Water and its solutions at high pressures and low temperatures. *Polish J. Chem.* 1994;68(1):1–22.
80. Molina-García A.D. The Effect of Hydrostatic Pressure on Biological Systems. *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* 2002;19:3–54. <https://doi.org/10.1080/02648725.2002.10648021>
81. Knierbein M., Venhuis M., Held C., Sadowski G. Thermodynamic properties of aqueous osmolyte solutions at high-pressure conditions. *Biophys. Chem.* 2019;253:106211. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2019.106211>
82. Imoto S., Marx D. Pressure response of the THz spectrum of bulk liquid water revealed by intermolecular instantaneous normal mode analysis. *J. Chem. Phys.* 2019;150(8):084502. <https://doi.org/10.1063/1.5080381>
83. Makarov D.M., Egorov G.I., Kolker A.M. Density and Volumetric Properties of Aqueous Solutions of Trimethylamine *N*-Oxide in the Temperature Range from (278.15 to 323.15) K and at Pressures up to 100 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2015;60(5):1291–1299. <http://doi.org/10.1021/je500977g>
84. Strässle T., Saitta A.M., Godec Y.L., Hamel G., Klotz S., Loveday J.S., Nelmes R.J. Structure of dense liquid water by neutron scattering to 6.5 GPa and 670 K. *Phys. Rev. Lett.* 2006;96(6):067801. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.96.067801>
85. Koga Y., Westh P., Yoshida K., Inaba A., Nakazawa Y. Gradual crossover in molecular organization of stable liquid H₂O at moderately high pressure and temperature. *AIP Advances.* 2014;4(9):097116. <http://doi.org/10.1063/1.4895536>
86. Yurchenko S.O., Shkirin A.V., Ninham B.W., Sychev A.A., Babenko V.A., Penkov N.V., Kryuchkov N.P., Bunkin N.F. Ion-specific and thermal effects in the stabilization of the gas nanobubble phase in bulk aqueous electrolyte solutions. *Langmuir.* 2016;32(43):11245–11255. <http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01644>
87. Takahashi M., Kawamura T., Yamamoto Y., Ohnari H., Himuro S., Shakutsui H. Effect of Shrinking Microbubble on Gas Hydrate Formation. *J. Phys. Chem. B.* 2003;107(10):2171–2173. <https://doi.org/10.1021/jp022210z>
88. Chu X., Agmo A. Sexual incentive motivation in old male rats: the effects of sildenafil and a compound (Impaza) stimulating endothelial NO synthase. *Pharmacol. Biochem. Behav.* 2008;89(2):209–217. <https://doi.org/10.1016/j.pbb.2007.12.012>
89. Serizawa A., Inui T., Yahiro T., Kawara Z. Pseudo-Laminarization of Micro-Bubble Containing Milky Bubbly Flow in a Pipe. *Multiphase Sci. Technol.* 2005;17(1–2):79–101. <http://doi.org/10.1615/v17.i1.2.50>
90. Kumukov T.C., Jekamukhov M.K., Karov B.G. The bubbles influences on the water conductivity. Bulletin of Higher Education Institutes. *North Caucasus Region Natural Sciences.* 2009;2:42–43 (in Russ.). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/o-vliyanii-puzyrkov-na-provodimost-vody/viewer>
91. Ueda Y., Tokuda Y., Nihei N., Sugiyama A., Ogawa Y., Shiraga K. Electric and Electrochemical Properties of Fine Bubble Water and Analysis of the Correlation with Applied Research. *Japanese J. Multiphase Flow.* 2015;28(5):555–561. <https://doi.org/10.3811/jjmf.28.555>
92. Kushnir S.V., Kost' M.V., Seniv O.R. Influence of Bubbling of "Passive" Gases on the Properties of Water and Aqueous Solutions of Sodium Chloride. *Mater. Sci.* 2016;51:734–740. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9897-1>
93. Liu S., Kawagoe Y., Makino Y., Oshita S. Effects of nanobubbles on the physicochemical properties of water: The basis for peculiar properties of water containing nanobubbles. *Chem. Eng. Sci.* 2013;93:250–256. <http://doi.org/10.1016/j.ces.2013.02.004>
94. Kamimura Ch., Kamimura T. *Metod for manufacturing ultra-fine bubbles having oxidizing radical or reducing radical by resonance foaming and vacuum cavitation, and ultra-fine bubble water manufacturing device*: US Patent Application 20200094205. Publ. 26.03.2020. <http://www.freepatentsonline.com/y2020/0094205.html>. Accessed August 31, 2021.
95. Liu Q., Zhou Y.H., Ye F., Yang Z.Q. Antivirals for Respiratory Viral Infections: Problems and Prospects. *Semin. Respir. Crit. Care. Med.* 2016;37(4):640–646. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1584803>
96. Marui T. An Introduction to Micro/Nano-Bubbles and their Applications. *Systemics, Cybernetics and Informatics.* 2013;11(4):68–73. URL: <https://www.hidronano.com.br/wp-content/uploads/2018/10/An-Introduction-to-Micro-and-Nano-Bubbles-and-their-Applications.pdf>
97. Ohnari H. Fisheries experiments of cultivated shells using micro-bubbles techniques. *J. Heat. Transfer. Soc. Japan.* 2001;40(160):2–7. URL: Fisheries experiments of cultivated shells using micro-bubbles technique | CiNii Research
98. Ebina K., Shi K., Hirao M., Hashimoto J., Kawato Y., Kaneshiro S., Morimoto, T., Koizumi K., Yoshikawa H. Oxygen and Air Nanobubble Water Solution Promote the Growth of Plants, Fishes, and Mice. *PLoS One.* 2013;8(6):e65339. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065339>
99. Kurata K., Taniguchi T., Fukunaga T., Matsuda J., Higaki H. Development of a compact microbubble generator and its usefulness for three-dimensional osteoblastic cell culture. *J. Biomechan. Sci. Eng.* 2008;2(4):166–177. <http://doi.org/10.1299/jbse.2.166>
100. Park J., Kurata K. Application of microbubble to hydroponics solution promotes lettuce growth. *Horttechnology.* 2009;19(1):212–215. <http://doi.org/10.21273/HORTSCI.19.1.212>
101. Ushikubo F.Y., Oshita S., Furukawa T., Makino Y., Kawagoe Y., Shiina T. A study of water containing micro and nano-bubbles and its possible effect on physiological activity. In: *Proceedings of the CIGR International Conference of Agricultural Engineering.* 2008.
102. Dzubiella J. Explicit and implicit modeling of nanobubbles in hydrophobic confinement. *An. Braz. Acad. Sci.* 2010;82(1):3–12. <http://doi.org/10.1590/S0001-37652010000100002>
103. Seddon J.R.T., Lohse D., Ducker W.A., Craig V.S.J. A deliberation on nanobubbles at surfaces and in bulk. *Chem. Phys. Chem.* 2012;13(8):2179–2187. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100900>
104. Xiao Y., Jiang S.C., Wang X., Muhammad T., Song P., Zhou B., Zhou Y., Li Y. Mitigation of biofouling in agricultural water distribution systems with nanobubbles. *Environ. Int.* 2020;141:105787. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105787>
105. Vagnell M. Effect of Vortex-processed Water on Tomato (*Solanum lycopersicum*) Plants. *Swedish University of Agricultural Sciences.* 2012. 21 p. URL: https://stud.epsilon.slu.se/5243/1/vagnell_m_130130.pdf
106. Tschulakow A.V., Yan Y., Klimek W. A new approach to the memory of water. *Homeopathy.* 2005;94(4):241–247. <https://doi.org/10.1016/j.homp.2005.07.003>

107. Rangasamy S.B., Ghosh S., Pahan K. RNS60, a physically-modified saline, inhibits glial activation, suppresses neuronal apoptosis and protects memory in a mouse model of traumatic brain injury. *Exp. Neurol.* 2020;328:113279. <https://doi.org/10.1016/j.expneurol.2020.113279>
108. Mondal S., Martinson J.A., Ghosh S., Watson R., Pahan K. Protection of Tregs, suppression of Th1 and Th17 cells, and amelioration of experimental allergic encephalomyelitis by a physically-modified saline. *PLoS ONE.* 2012;7(12):1–18. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0051869>
109. Bonamin L. *Signals and Images. Contributions and Contradictions about High Dilution Research.* Springer Netherlands; 2008. 222 p. <http://doi.org/10.1007/978-1-4020-8535-2>
110. Penkov N.V. Temporal dynamics of the scattering properties of deionized water. *Phys. Wave Phen.* 2020;28(2):135–139. <http://doi.org/10.3103/S1541308X20020132>
111. Slatinskaya O.V., Pyrkov Y.N., Filatova S.A., Guryev D.A., Penkov N.V. Study of the Effect of Europium Acetate on the Intermolecular Properties of Water. *Front. Phys.* 2021;(9):641110. <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.641110>
112. Lobyshev V.I. Evolution of High-Frequency Conductivity of Pure Water Samples Subjected to Mechanical Action: Effect of a Hypomagnetic Field. *Phys. Wave Phen.* 2021;(29):98–101. <https://doi.org/10.3103/S1541308X21020084>
113. Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Kiseleva Y.V., Konovalov A.I. Self-Organization and Physicochemical Properties of Aqueous Solutions of the Antibodies to Interferon Gamma at Ultrahigh Dilution. *Dokl. Phys. Chem.* 2015;462(1):110–114. <http://doi.org/10.1134/S0012501615050048>
114. Petrov S.I., Epstein O.I. Effect of potentiated solutions on mercury(II) signal in inversion voltammetry. *Bull. Exp. Biol. Med.* 2003;135(Suppl. 7):99–101. <https://doi.org/10.1023/a:1024707519510>
115. Elia V., Niccoli M. New Physico-Chemical Properties of Extremely Diluted Aqueous Solutions. *J. Thermal Analys. Calorimetry.* 2004;75(3):815–836. <http://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000027178.11665.8f>
116. Murtazina L.I., Ryzhkina I.S., Mishina O.A., Andrianov V.V., Bogodvid T., Gainutdinov Kh.L., Muranova L.N., Konovalov A.I. Aqueous and salt solutions of quinine of low concentrations: self-organization, physicochemical properties and actions on the electrical characteristics of neurons. *Biofizika.* 2014;59(4):717–722 (in Russ.).
117. Lobyshev V.I. Dielectric characteristics of highly diluted aqueous diclofenac solutions in the frequency range of 20 Hz to 10 MHz. *Phys. Wave. Phen.* 2019;27(2):119–127. <http://doi.org/10.3103/S1541308X19020067>
118. Bunkin N.F., Shkirin A.V., Penkov N.V., Chirikov S.N., Ignatiev P.S., Kozlov V.A. The Physical Nature of Mesoscopic Inhomogeneities in Highly Diluted Aqueous Suspensions of Protein Particles. *Phys. Wave. Phen.* 2019;27(2):102–112. <https://doi.org/10.3103/S1541308X19020043>
119. Lyakhov G., Shcherbakov I. Approaches to the physical mechanisms and theories of low-concentration effects in aqueous solutions. *Phys. Wave Phen.* 2019;27(2):79–86. <http://doi.org/10.3103/S1541308X19020018>
120. Gudkov S.V., Lyakhov G.A., Pustovoy V.I., Shcherbakov I.A. Vibration–vortex mechanism of radical-reaction activation in an aqueous solution: Physical analogies. *Phys. Wave Phen.* 2021;29(2):108–113. <http://doi.org/10.3103/S1541308X21020060>
121. Gudkov S.V., Baimler I.V., Uvarov O.V., Smirnova V.V., Volkov M.Y., Semenova A.A., Lisitsyn A.B. Influence of the Concentration of Fe and Cu Nanoparticles on the Dynamics of the Size Distribution of Nanoparticles. *Front. Phys.* 2020;8(11):622551. <http://doi.org/10.3389/fphy.2020.622551>
122. Kokornaczyk M.O., Würtenberger S., Baumgartner S. Impact of succussion on pharmaceutical preparations analyzed by means of patterns from evaporated droplets. *Sci. Rep.* 2020;10(1):570. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-57009-2>
123. Goncharuk V.V., Syroeshkin A.V., Pleteneva T.V., Uspenskaya E.V., Levitskaya O.V., Tverdislov V.A. On the Possibility of Chiral Structure-Density Submillimeter Inhomogeneities Existing in Water. *J. Water Chem. Technol.* 2017;39(6):319–324. <http://doi.org/10.3103/S1063455X17060029>
124. Konovalov A.I., Ryzhkina I.S. Formation of nanoassociates as a key to understanding of physicochemical and biological properties of highly dilute aqueous solutions. *Russ. Chem. Bull.* 2014;63(1):1–14. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0388-y>
125. Rubtsova E.V., Solov'ev A.B., Lobyshev V.I. Distribution of internal parameters of protein hydration shell structure. *Biofizika.* 2014;59(6):1071–1078 (in Russ.).
126. Belovolova L.V., Glushkov M.V., Vinogradov E.A., Babintsev V.A., Golovanov V.I. Ultraviolet Fluorescence of Water and Highly Diluted Aqueous Media. *Phys. Wave. Phen.* 2009;17(1):21–31. <http://doi.org/10.3103/S1541308X0901004X>
127. Styrkas A.D., Nikishina N.G. Mechanochemical processes in water. *High Energy Chemistry.* 2007;41(6):396–402. <https://doi.org/10.1134/S0018143907060021>
128. Ashmarin I.P., Karazeeva E.P., Lelekova T.V. Effectiveness of ultrasmall doses of endogenous bioregulators and immunoactive compounds. *Zh. Mikrobiol. Epidemiol. Immunobiol.* 2005;(3):109–116 (in Russ.).
129. Chikramane P.S., Kalita D., Suresh A.K., Kane S.G., Bellare J.R. Why extreme dilutions reach non-zero asymptotes: a nanoparticulate hypothesis based on froth flotation. *Langmuir.* 2012;28(45):15864–15875. <https://doi.org/10.1021/la303477s>
130. Nirmalkar N., Pacek A.W., Barigou M. Bulk Nanobubbles from Acoustically Cavitating Aqueous Organic Solvent Mixtures. *Langmuir.* 2019;35(6):2188–2195. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03113>
131. Meegoda J.N., Hewage S.A., Batagoda J.H. Stability of Nanobubbles. *Environmen. Eng. Sci.* 2018;35(11):1216–1227. <http://doi.org/10.1089/ees.2018.0203>
132. Bunkin N.F., Lyakhov G.A., Shkirin A.V., Kobelev A.V., Penkov N.V., Ugrait'skaya S.V., Fesenko E.E. Study of the submicron heterogeneity of aqueous solutions of hydrogen-bond acceptor molecules by laser diagnostics methods. *Phys. Wave. Phen.* 2015;23(4):241–254. <https://doi.org/10.3103/S1541308X15040019>
133. Ushikubo F.Y., Furukawa T., Nakagawa R., Enari M., Makino Y., Kawagoe Y., Shiina T., Oshita S. Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2010;361(1–3):31–37. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.03.005>
134. Demangeat J.L. NMR water proton relaxation in unheated and heated ultrahigh aqueous dilutions of histamine: evidence for an air-dependent supramolecular organization of water. *J. Mol. Liq.* 2009;144:32–39. <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.07.013>
135. Betti L., Trebbi G., Kokornaczyk M.O., Nani D., Peruzzi M., Dinelli G., Bellavite P., Brizzi M. Number of succussion strokes affects effectiveness of ultra-high-diluted arsenic on in vitro wheat germination and polycrystalline structures obtained by droplet evaporation method. *Homeopathy.* 2017;106(1):47–54. <https://doi.org/10.1016/j.homp.2016.12.001>

136. Sundqvist C. Plants are responding to homeopathy. 2020. URL: https://www.researchgate.net/publication/341432748_PLANTS_ARE_RESPONDING_TO_HOMEOPATHY
137. Elia V., Ausanio G., Gentile F., Germano R., Napoli E., Niccoli M. Experimental evidence of stable water nanostructures in extremely dilute solutions, at standard pressure and temperature. *Homeopathy*. 2014;103(1):44–50. <https://doi.org/10.1016/j.homp.2013.08.004>
138. Konovalov A.I., Ryzhkina I.S. Highly diluted aqueous solutions: Formation of nano-sized molecular assemblies (nanoassociates). *Geochem. Int.* 2014;52(13):1207–1226. <http://doi.org/10.1134/S0016702914130072>
139. Pershin S.M., Bunkin A.F., Grishin M.Y., Davydov M.A., Lednev V.N., Fedorov A.N., Palmina N.P. Correlation of optical activity and light scattering in ultra-low-concentrated phenosan-potassium aqueous solutions. *Doklady Akademii Nauk*. 2015;461(2):160–163 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0869565215080113>
140. Syroeshkin A.V., Nikiforova M.V., Koldina A.M., Gornak A.A., Tarabrina I.V. Drugs based on release-active antibodies. *Handbook for Practitioners Doctors*. 2018;3:25–30 (in Russ.).
141. Anick D.J., Ives J.A. The silica hypothesis for homeopathy: physical chemistry. *Homeopathy*. 2007;96(3):189–195. <https://doi.org/10.1016/j.homp.2007.03.005>
142. Perry C.C., Keeling-Tucker T. Crystalline silica prepared at room temperature from aqueous solution in the presence of intrasilica bioextracts. *Chem. Commun.* 1998;9(23):2587–2588. <https://doi.org/10.1039/A807404F>
143. Perry C.C., Keeling-Tucker T. Model studies of colloidal silica precipitation using biosilica extracts from *Equisetum telmateia*. *Colloid Polym. Sci.* 2003;281:652–664. <https://doi.org/10.1007/s00396-002-0816-7>
144. Khrpin C.Y., Pristinski D., Dunphy D.R., Brinker C.J., Kaehr B. Protein-directed assembly of arbitrary three-dimensional nanoporous silica architectures. *ACS Nano*. 2011;5(2):1401–1409. <https://doi.org/10.1021/nn1031774>
145. Wang D.C., Chen G.Y., Chen K.Y., Tsai C.H. DNA as a template in self-assembly of Au nano-structure. *IET Nanobiotechnol.* 2011;5(4):132–135. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2011.0013>
146. Baca H.K., Carnes E.C., Ashley C.E., Lopez D.M., Douthit C., Karlin S., Brinker C.J. Cell-directed-assembly: directing the formation of nano/bio interfaces and architectures with living cells. *Biochim. Biophys. Acta*. 2011;1810(3):259–267. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2010.09.005>
147. Neville F., Broderick M.J., Gibson T., Millner P.A. Fabrication and activity of silicate nanoparticles and nanosilicate-entrapped enzymes using polyethyleneimine as a biomimetic polymer. *Langmuir*. 2011;27(1):279–285. <https://doi.org/10.1021/la1033492>
148. Duval E., Adichtchev S., Sirotkin S., Mermeta A. Long-lived submicrometric bubbles in very diluted alkali halide water solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012;14(12):4125–4132. <https://doi.org/10.1039/c2cp22858k>
149. Demangeat J.L. Nanobulles et superstructures nanométriques dans les hautes dilutions homéopathiques: le rôle crucial de la dynamisation et hypothèse de transfert de l'information. *La Revue d'Homéopathie*. 2015;6(4):125–139. <https://doi.org/10.1016/j.revhom.2015.10.002>
150. Demangeat J.L. Towards a Rational Insight into the Paradox of Homeopathy. *Adv. Complement. Alt. Med.* 2018;2(2):121–133. <http://doi.org/10.31031/ACAM.2018.02.000534>
151. Castagne V., Lemaire M., Kheifets I., Dugina J.L., Sergeeva S.A., Epstein O.I. Antibodies to S100 proteins have anxiolytic-like activity at ultra-low doses in the adult rat. *J. Pharm. Pharmacol.* 2008;60(3):309–316. <https://doi.org/10.1211/jpp.60.3.0005>
152. Epstein O. The Spatial Homeostasis Hypothesis. *Symmetry*. 2018;10(4):103. <http://doi.org/10.3390/sym10040103>
153. Rafalsky V., Averyanov A., Bart B., Minina E., Putilovskiy M., Andrianova E., Epstein O. Efficacy and safety of Ergoferon versus oseltamivir in adult outpatients with seasonal influenza virus infection: a multicenter, open-label, randomized trial. *Int. J. Infect. Dis.* 2016;51:47–55. <https://doi.org/10.1016/j.ijid.2016.09.002>
154. Carello R., Ricottini L., Miranda V., Panei P., Rocchi L., Arcieri R., Galli E. Long-term treatment with low-dose medicine in chronic childhood eczema: a double-blind two-stage randomized control trial. *Ital. J. Pediatr.* 2017;43(1):78. <https://doi.org/10.1186/s13052-017-0393-5>
155. Mkrtumyan A., Romantsova T., Vorobiev S., Volkova A., Vorokhobina N., Tarasov S., Putilovskiy M., Andrianova E., Epstein O. Efficacy and safety of Subetta add-on therapy in type 1 diabetes mellitus: The results of a multicenter, double-blind, placebo-controlled, randomized clinical trial. *Diabetes Res. Clin. Pract.* 2018;142:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.diabres.2018.04.044>
156. Martin-Martin L.S., Giovannangeli F., Bizzi E., Massafra U., Ballanti E., Cassol M., Migliore A. An open randomized active-controlled clinical trial with low-dose SKA cytokines versus DMARDs evaluating low disease activity maintenance in patients with rheumatoid arthritis. *Drug Des. Devel. Ther.* 2017;11:985–994. <https://doi.org/10.2147/dddt.s118298>
157. Pushkar D., Vinarov A., Spivak L., Kolontarev K., Putilovskiy M., Andrianova E., Epstein O. Efficacy and safety of Afalaza in men with symptomatic benign prostatic hyperplasia at risk of progression: a multicenter, double-blind, placebo-controlled, randomized clinical trial. *Cent. European J. Urol.* 2018;71(4):427–435. <https://doi.org/10.5173/cej.2018.1803>
158. Uberti F., Morsanuto V., Ghirlanda S., Ruga S., Clemente N., Boieri C., Boldorini R., Molinari C. Highly Diluted Acetylcholine Promotes Wound Repair in an *In Vivo* Model. *Adv. Wound Care (New Rochelle)*. 2018;7(4):121–133. <https://doi.org/10.1089/wound.2017.0766>
159. Ivashkin V.T., Poluektova E.A., Glazunov A.B., Putilovskiy M.A., Epstein O.I. Pathogenetic approach to the treatment of functional disorders of the gastrointestinal tract and their intersection: results of the Russian observation retrospective program COMFORT. *BMC Gastroenterol.* 2020;20(1):2–10. <https://doi.org/10.1186/s12876-019-1143-5>
160. Spitsin A., Bush A., Kamentsev K. Piezoelectric and dielectric properties of Bi₃TiNbO₉ prepared by hot pressing from powders activated using the serial dilution method. *Sci. Rep.* 2020;10(1):22198. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78826-w>
161. Penkov N.V. Peculiarities of the perturbation of water structure by ions with various hydration in concentrated solutions of CaCl₂, CsCl, KBr, and KI. *Phys. Wave Phenom.* 2019;27(2):128–134. <http://doi.org/10.3103/S1541308X19020079>
162. Malarczyk E., Pazdzioch-Czochra M., Grąz M., Kochmańska-Rdest J., Jarosz-Wilkolazka A. Nonlinear changes in the activity of the oxygen-dependent demethylase system in *Rhodococcus erythropolis* cells in the presence of low and very low doses of formaldehyde. *Nonlinear Biomed. Phys.* 2011;5(1):9. <http://doi.org/10.1186/1753-4631-5-9>

163. Bunkin N.F., *et al.* Shaking-induced aggregation and flotation in immunoglobulin dispersions: Differences between water and water–ethanol mixtures. *ACS Omega*. 2020;5(24):14689–14701. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01444>

164. Bell I.R., Schwartz G.E. Adaptive network nanomedicine: an integrated model for homeopathic medicine. *Front. Biosci. (Schol. Ed.)*. 2013;5(2):685–708. <https://doi.org/10.2741/s400>

165. Dehaoui A., Issenmann B., Caupin F. Viscosity of deeply supercooled water and its coupling to molecular diffusion. *PNAS*. 2015;112(39):12020–12025. <https://doi.org/10.1073/pnas.1508996112>

Об авторах:

Дон Елена Сергеевна, к.б.н., старший научный сотрудник лаборатории физиологически активных веществ, ФГБНУ «Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии» (125315, Россия, Москва, ул. Балтийская, д. 8); руководитель научных проектов, ООО «НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: physactive@yandex.ru. Scopus Author ID 57070128700, ResearcherID L-6765-2018, SPIN-код РИНЦ 2226-9051, <https://orcid.org/0000-0001-8219-0482>

Степанов Герман Олегович, к.б.н., старший научный сотрудник, ООО «НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: stepanovgo@materiamedica.ru. Scopus Author ID 15046034100, <https://orcid.org/0000-0002-8576-9745>

Тарасов Сергей Александрович, д.м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физиологически активных веществ, ФГБНУ «Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии» (125315, Россия, Москва, ул. Балтийская, д. 8); директор департамента научных исследований и разработок, ООО «НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: TarasovSA@materiamedica.ru. Scopus Author ID 7005125924, ResearcherID X-2509-2018, SPIN-код РИНЦ 9448-8529, <https://orcid.org/0000-0002-6650-6958>

About the authors:

Elena S. Don, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Laboratory of Physiologically Active Substances, Institute of General Pathology and Pathophysiology (8, Baltiyskaya ul., Moscow 125315, Russia); Scientific Project Manager, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: physactive@yandex.ru. Scopus Author ID 57070128700, ResearcherID L-6765-2018, RSCI SPIN-code 2226-9051, <https://orcid.org/0000-0001-8219-0482>

German O. Stepanov, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: stepanovgo@materiamedica.ru. Scopus Author ID 15046034100, <https://orcid.org/0000-0002-8576-9745>

Sergey A. Tarasov, Dr. Sci. (Medicine), Leading Researcher, Laboratory of Physiologically Active Substances, Institute of General Pathology and Pathophysiology (8, Baltiyskaya ul., Moscow, 125315, Russia); Director of Research & Development Department, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: TarasovSA@materiamedica.ru. Scopus Author ID 7005125924, ResearcherID X-2509-2018, RSCI SPIN-code 9448-8529, <https://orcid.org/0000-0002-6650-6958>

*Поступила: 31.01.2023; получена после доработки: 29.03.2023; принята к опубликованию: 06.10.2023.
The article was submitted: January 31, 2023; approved after reviewing: March 29, 2023; accepted for publication: October 06, 2023.*

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

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

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-446-460>

УДК 544.723.21



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Экологически безопасный сорбент
из золошлаковых отходов теплоэнергетики**

С.А. Бушумов, Т.Г. Короткова

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, 350072 Россия

Автор для переписки, e-mail: korotkova1964@mail.ru

Аннотация

Цели. Определение физико-химических свойств (насыпной плотности, зольности, суммарного объема пор, истираемости, влажности, сорбционной емкости) сорбента на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики, прокаленного и модифицированного кремнийорганическим гидрофобизатором Типром К.

Методы. Физико-химические свойства модифицированного сорбента определены экспериментальным методом по методикам нормативных документов на оборудовании, поверенном и аттестованном в установленном порядке.

Результаты. Золошлак, отобранный на золоотвале Новочеркасской ГРЭС, высушен, прокален при температуре 600 °С в течение 30 мин и модифицирован гидрофобизирующей кремнийсодержащей жидкостью (ГКЖ) марки Силор. Исследованы соотношения модификант/зола (по массе) 1:20, 1:10, 1:5, 1:3, 1:2. Оптимальным принято соотношение 1:5 при сорбционной емкости по отношению к н-гексану 0.86 г/г. Проведена оптимизация температуры модификации в интервале температур 110–200 °С. Наиболее оптимальным является высушивание образцов при 160 °С до постоянной массы. При температуре 200 °С наблюдалось спекание материала. Выполнен анализ модификаторов ГКЖ по соотношению цена/сорбционные свойства. В качестве ГКЖ рассмотрены марки: Силор, ГКЖ-11БСП, ГКЖ 136-157М, PROFILUX, Типром К, Типром У. Выбран оптимальный модификатор марки Типром К. Экспериментально определены физико-химические свойства модифицированного сорбента, полученного при соотношении 1:5 (по массе) и высушенного при 160 °С. Изучены его сорбционные свойства на водной поверхности по отношению к различным нефтепродуктам: мазуту, керосину, бензину марки АИ-92, нефрасу, нефтешламу и н-гексану. Наименьшая сорбционная емкость получена по отношению

к н-гексану, которая составила 0.86 г/г. В ходе эксперимента установлено, что половина величины сорбционной емкости заполнена нефтепродуктом в первые минуты контакта. Время полной сорбции составило 30–40 мин для относительно легких углеводородов (н-гексан, бензин АИ-92, керосин, нефрас), 40–60 мин для нефтешлама и более 60 мин для мазута. Экспериментально выявлено, что процесс сорбции не зависит от матрицы (солености) воды. При визуальной оценке по интенсивности окраски остаточного пятна нефтешлама сделан вывод о значительном содержании нефтепродуктов в случае сорбции нефтешлама кварцевым песком на основе остаточного желтого слоя нефтешлама. В случае сорбции нефтешлама прокаленным и модифицированным сорбентами остаточные нефтепродукты незначительны. Приведен сравнительный анализ данных по эффективности разработанного сорбента и имеющихся в настоящее время аналогов на основе шламов и шлаков.

Выводы. Определены физико-химические свойства сорбента, модифицированного ГКЖ Типром К: насыпная плотность 0.621 г/см³, зольность 97.1%, суммарный объем пор по воде менее 0.05 см³/г, истираемость 8.8%, влажность менее 0.5%; сорбционная емкость, в г/г: по н-гексану 0.86, по бензину АИ-92 0.89, по нефрасу 0.93, по керосину 0.99, по нефтешламу 1.18, по мазуту 1.46. Эффективность очистки твердой поверхности от нефтешлама прокаленным сорбентом составила 97%, а модифицированным – 95%. Модифицированный сорбент обладает высокой плавучестью при насыщении нефтепродуктами и способностью их длительного удержания.

Ключевые слова: сорбент, золошлаковые отходы, теплоэнергетика, нефтепродукты, гидрофобизирующие кремнийсодержащие жидкости

Для цитирования: Бушумов С.А., Короткова Т.Г. Экологически безопасный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(5):446–460. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-446-460>

RESEARCH ARTICLE

Environmentally safe sorbent from ash-and-slag waste of heat power engineering

Svyatoslav A. Bushumov, Tatyana G. Korotkova✉

Kuban State Technological University, Krasnodar, 350072 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: korotkova1964@mail.ru

Abstract

Objectives. To determine the physical and chemical properties (bulk density, ash content, total pore volume, abrasion, humidity, sorption capacity) of sorbent based on ash-and-slag waste from heat power engineering, calcined and modified with a Tiprom K organosilicon water repellent.

Methods. The physicochemical properties of the modified sorbent were determined using an experimental method according to the methods of regulatory documents on equipment verified and certified in the prescribed manner.

Results. Ash and slag taken from the ash dump of the Novocherkasskaya GRES power station were dried, then calcined at a temperature of 600 °C for 30 min and modified with a Silor hydrophobizing silicon-containing liquid (HSL). The modifier/ash ratios (by weight) were 1:20, 1:10, 1:5, 1:3, and 1:2. The optimal ratio was 1:5 at a sorption capacity with respect to hexane

of 0.86 g/g. The modification temperature was optimized in the temperature range of 110–200 °C. The optimal approach it to dry samples at 160 °C to constant weight. At a temperature of 200 °C, sintering of the material was observed. The analysis of HSL modifiers was carried out in terms of the price/sorption properties ratio. The following were considered as HSL: Silor, HSL-11BSP, HSL 136-157M, PROFILUX, Tiprom K, Tiprom U. The optimal modifier Tiprom K was selected. The physicochemical properties of the modified sorbent obtained at a ratio of 1:5 (by weight) and dried at 160 °C were experimentally determined. The sorption properties were studied on the water surface with respect to various oil products: fuel oil, kerosene, AI-92 gasoline, nefras, oil sludge, and n-hexane. The smallest sorption capacity was obtained with respect to n-hexane, amounting to 0.86 g/g. During the experiment, it was found that half of the sorption capacity was filled with oil in the first minutes of contact. Complete sorption time was 30–40 min for relatively light hydrocarbons (n-hexane, AI-92 gasoline, kerosene, nefras), 40–60 min for oil sludge, and more than 60 min for fuel oil. Experiments established that the sorption process does not depend on the matrix (salinity) of water. A visual assessment of the color intensity of the residual spot of oil sludge allowed a conclusion to be made about a significant content of oil products in the case of sorption of oil sludge by quartz sand based on the residual yellow layer of oil sludge. In the case of sorption of oil sludge by calcined and modified sorbents, the residual oil products were insignificant. A comparative analysis of data on the effectiveness of the developed sorbent and currently available analogues based on sludge and slag is presented.

Conclusions. The next physicochemical properties of the sorbent modified with HSL Tiprom K were determined: bulk density was 0.621 g/mL, ash content was 97.1%, total pore volume by water was less than 0.05 mL/g, attrition was 8.8%, humidity was less than 0.5%; sorption capacity, in g/g: for n-hexane, 0.86; for AI-92 gasoline, 0.89; for nefras, 0.93; for kerosene, 0.99; for oil sludge, 1.18; for fuel oil, 1.46. The efficiency of cleaning a solid surface from oil sludge with a calcined sorbent was 97%, and with a modified sorbent 95%. The modified sorbent has high buoyancy when saturated with oil products and the ability to retain them for a long time.

Keywords: sorbent, ash-and-slag waste, thermal power engineering, oil products, water-repellent silicon-containing liquids

For citation: Bushumov S.A., Korotkova T.G. Environmentally safe sorbent from ash-and-slag waste of heat power engineering. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(5):446–460. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-446-460>

ВЕДЕНИЕ

Золошлак (зольный остаток) формируется путем смешения воды с уловленной летучей золой и твердыми шлаковыми отходами, образующимися при сжигании угля в топках электростанций, и в виде пульпы направляется на складирование за пределы территории теплоэлектростанции (ТЭС) на золоотвал, который также называют гидрозолоотвалом.

В настоящее время количество накопленных золошлаковых отходов (ЗШО) исчисляется миллиардами тонн, а занимаемая под ними

площадь тысячами гектарами земли. Просачивание в почву и пыление ЗШО оказывают негативное воздействие на окружающую среду и здоровье людей, проживающих на урбанизированных территориях вблизи ТЭС, теплоэлектроцентралей (ТЭЦ), государственных районных электростанций (ГРЭС) [1, 2]. Утилизация ЗШО в России составляет не более 8% [1].

Данный отход является дешевым, доступным, невзрывоопасным и негорючим.

В обзоре [2] выполнен анализ исследований ученых по влиянию ЗШО на окружающую среду.

Результаты анализа сведены в таблицу, в которой показано, что складирование ЗШО приводит к пылению с поверхности золоотвала, миграции загрязняющих веществ (ЗВ) по профилю почвы и отчуждению территории. Первые два фактора способствуют осаждению ЗВ на поверхности, загрязнению атмосферного воздуха, поверхностных, грунтовых и подземных вод. На основе литературных данных по содержанию изотопов в золе ТЭЦ сделан вывод об опасности для здоровья населения и угрозе растительному и животному миру в связи с вымыванием радионуклидов и тяжелых металлов в почву и подземные воды. В качестве направлений переработки и утилизации ЗШО выделены: использование в сельском хозяйстве, извлечение металлов, редких и ценных компонентов, тушение пожаров, производство глинозема, для очистки сточных вод и изоляции различных отходов. Выполненный анализ химического состава ЗШО Хабаровской ТЭЦ-3 показал отнесение отхода к техногенному минеральному сырью, накапливающемуся со временем.

Направлениям утилизации ЗШО посвящено много работ исследовательского и обзорного характера [3–6]. В [3] изучен состав ЗШО Казанской ТЭЦ-2. Сделан вывод, что основными перспективными направлениями утилизации ЗШО, помимо строительной отрасли, могут стать извлечение из них титана, синтез цеолитов из алюмосиликатных составляющих золы и шлака. Для максимального повышения уровня утилизации ЗШО рекомендовано перевести систему удаления ЗШО на сухой метод [4]. Для снижения негативного воздействия ЗШО на окружающую среду и вовлечение их в хозяйственный оборот предложено вернуться к вопросу об урегулировании данной проблемы на законодательном уровне [6].

ЗШО от сжигания углей ТЭС принято считать неопасными для окружающей природной среды. В [7] приведен химический состав ЗШО Хабаровской ТЭЦ-3. На основе расчетного метода и метода фитотестирования отход отнесен к V классу опасности.

Проведенные нами количественный химический [8] и токсикологический (биотестирование) анализы ЗШО Новочеркасской ГРЭС показали, что сухая золошлаковая смесь, уловленная электрофильтром, циклоном и рукавным фильтром, относится к IV классу опасности [9], а золошлаковая смесь, накопленная на золоотвале по схеме гидрозолоудаления, относится к V классу опасности [10].

С каждым годом возрастает загрязнение водных объектов нефтепродуктами (НП) в результате сброса в них частично очищенных или неочищенных стоков, что в дальнейшем может привести к экологической катастрофе. Исследования ученых

подтверждают наличие адсорбционных свойств ЗШО. В [11] ЗШО энерговырабатывающего предприятия (Россия) предложено использовать в качестве сорбента (фильтрующего заполнителя) для очистки стока системы ливнеотвода. Приведены характеристики предлагаемого золошлакового сорбента (Россия). Разработано устройство отвода ливневого и талого стоков, включающее фильтрующий заполнитель. Очищенную воду рекомендовано использовать на хозяйственные нужды (полив, строительные мероприятия и пр.) с целью экономии питьевой воды.

В работе [12] авторы применяли летучую золу (золу уноса) угольных электростанций (Индия) в качестве сорбента для очистки бытовых сточных вод. Сточную воду очищали после предварительного отстаивания в течение 24 ч для осаждения грубых механических примесей. Пробы промывных вод помещали в колбы вместимостью 250 см³, добавляли навеску адсорбента и выдерживали в термостате со шейкером при температуре 25 °С в течение 7 ч. При этом значительной адсорбции не наблюдалось. Далее изучали влияние соотношения зола/сточная вода на эффективность удаления рН, АПАВ и взвешенных веществ. В результате предложено применять сорбент для очистки бытовых сточных вод в дозировке 40 г сорбента на 1 дм³ очищаемой воды в течение 6 ч.

В [13] изучен золошлак Тайчжунской угольной ТЭС (Тайвань) с точки зрения использования его в качестве сорбента для очистки синтетических (модельных) сточных вод. По химическому потреблению кислорода (ХПК) найдено, что модельные сточные воды содержат медь в количестве от 10 до 40 мг/дм³ и гидрофталат калия в количестве от 250 до 1000 мг/дм³. Также были испытаны сточные воды (фильтрат) полигона свалки города Тайчжун с известным содержанием азота аммонийного, общего азота, железа, фосфатов, цинка и марганца. Оптимизированы условия сорбции, такие как рН растворов, температура, дозировка сорбента (соотношение сорбент/очищаемая вода). При применении золошлака в качестве сорбента эффективность очистки для ХПК составила 47.0%, аммонийного азота – 39.4%, общего азота – 31.1%, цинка – 82.2%, марганца – 94.3%, железа – 96.5%, фосфатов – 92.9%.

Индийскими учеными проведены исследования очистки сточных вод золой уноса от фосфатов и фторидов [14], взвешенных веществ, ХПК и биохимического потребления кислорода (БПК) [15], тяжелых металлов и органических веществ [16].

Сточные воды объемом 1.0 дм³ фильтровали через слой сорбента (динамическая сорбция) толщиной 10 см. При этом процесс свободной

фильтрации занял около 1.3 ч. В результате степень очистки образца сточных вод по показателю взвешенных веществ составила 69.02%, по БПК – 71.48% и по ХПК – 66.59% [15].

В [16] зола уноса применена в качестве сорбента для очистки сточных вод от ряда тяжелых металлов: никеля, цинка, свинца, железа, марганца и алюминия. Эффективность очистки образца сточных вод составила более 80% для всех металлов, кроме марганца. Его эффективность очистки находилась в пределах 70–80%.

В [17] зола уноса использована в качестве сорбента для очистки воды от 2,4-диметил фенола. Изучены сорбционные свойства материала на модельных водных растворах, содержащих 2,4-диметилфенол, в зависимости от температуры растворов, дозы сорбента, начального содержания 2,4-диметилфенола. Авторам удалось добиться степени извлечения 2,4-диметилфенола из водного раствора на уровне около 90%. Кроме того, предложен способ регенерации сорбента 2% водным раствором пероксида водорода.

В [18] зола уноса применена в качестве сорбента для удаления 2-хлорфенола (2-ХФ) и 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ) из водных растворов. Изучено влияние pH растворов на процесс удаления (значение pH ниже значения pK_a 2-ХФ и 2,4-ДХФ). Собрана экспериментальная установка с фильтром, наполненным по слоям с краев кварцевым песком и в среднем слое золой уноса. Сорбция носила подвижный характер очищаемого раствора (динамическая сорбция). Сорбционная емкость золы уноса достигала максимального устойчивого значения уже при времени пропускания около 60 мин и составляла порядка 2.0 и 1.3 г/г для 2,4-ДХФ и 2-ХФ соответственно. Изучено взаимное влияние 2,4-ДХФ и 2-ХФ на процесс сорбции.

В данной работе приведены результаты исследований экологически безопасного сорбента на основе ЗШО теплоэнергетики, прокаленного и модифицированного кремнийорганическим гидрофобизатором Типром К, обладающего высокой плавучестью при насыщении НП и способностью длительного их удержания. Модифицированный сорбент исследован на модельных смесях, содержащих мазут, керосин, бензин АИ-92, нефрас, нефтешлам и *n*-гексан и предназначен для очистки стоков от свободно плавающих и эмульгированных НП. В лабораторных условиях проведена сорбция нефтешлама на водной поверхности. В качестве водного объекта исследован реальный образец морской воды (Черного моря).

МЕТОДЫ

Физико-химические свойства модифицированного сорбента определены по нормативным

документам России: насыпная плотность по ГОСТ Р 51641-2000¹, зольность по ПНД Ф 16.2.2.2.3.3.32-02², суммарный объем пор по ГОСТ 17219-71³, прочность на истирание по ГОСТ Р 51641-2000, массовая концентрация НП по ПНД Ф 14.1.2.4.5-95⁴, влажность по ГОСТ 5180-2015⁵. Сорбционная емкость модифицированного сорбента по отношению к НП определена опытным путем, описанным в данной статье.

Для прокаливания образцов применена электропечь лабораторная LM-312.11 (*VEB ELEKTROBAD FRANKENHAU-ZEN*, 1990, Германская Демократическая Республика), поддерживающая температурный режим от +50 до +1200 °С. Исследование содержания НП в пробах проведено с помощью концентратомера КН-3 (*Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР»*, 2018, Россия). Для просушивания реактивов и образцов, подготовки лабораторной посуды использован сушильный шкаф серии LOIP LF-60/350-GG1 (*Лабораторное оборудование и приборы*, 2012, Россия), поддерживающий температурный режим

¹ ГОСТ Р 51641-2000. Государственный стандарт Российской Федерации. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия. М.: Госстандарт России; 2000. [GOST R 51641-2000. State Standard of the Russian Federation. Filtering granular materials. General specifications. Moscow: Gosstandart Rossii; 2000.]

² ПНД Ф 16.2.2.2.3.3.32-02. Методика выполнения измерений содержания сухого и прокаленного остатка в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом. М.: НТФ «Хромос»; 2002 (издание 2017). [PND F 16.2.2.2.3.3.32-02. Measurement procedure of the content of dry and calcined residue in solid and liquid waste of production and consumption, sediments, sludge, activated sludge, bottom sediments by gravimetric method. Moscow: NTF "Khromos"; 2002 (publ. 2017).]

³ ГОСТ 17219-71. Государственный стандарт Союза ССР. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. М.: Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов; Переиздание октябрь 1987. [GOST 17219-71. State Standard of the USSR. Active carbons. Method for determination of summary pore volume by the moisture capacity test. Moscow: Ordena "Znak Pochyota" Izdatelstvo standartov; republication October 1987.]

⁴ ПНД Ф 14.1.2.4.5-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, поверхностных и сточных водах методом ИК-спектроскопии. М.: ФЦАО; 1995 (издание 2011). [PND F 14.1.2.4.5-95. Quantitative chemical analysis of waters. Method of measuring the mass concentration of petroleum products in drinking, surface and wastewater by IR spectrometry. Moscow: FTsAO; 1995 (publ. 2011).]

⁵ ГОСТ 5180-2015. Межгосударственный стандарт. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. М.: Стандартиформ; 2015. [GOST 5180-2015. Interstate Standard. Soils. Methods of laboratory determination of physical characteristics. Moscow: Standartinform; 2015.]

от +50 до +350 °С. Для взвешивания образцов использованы весы лабораторные электронные Adventurer модификации AR214 (*OHAUS Europe*, 2004, Швейцария). Экстракция растворов проведена на экстракционной вращательной установке ES-8000 (*Экохим*, 2015, Россия), экстракция твердых образцов – на универсальном лабораторном встряхивателе типа WU-4 (*PREMED*, 1985, Польша). Испытания истираемости материалов проведены с помощью набора сит КП-131 (*Меридиан*, 2015, Россия) с крышкой и поддоном. Все средства измерений внесены в Государственный реестр средств измерений⁶ и поверены в установленном законодательством Российской Федерации порядке. При проведении лабораторных исследований использована мерная посуда: цилиндры, бюретки, мерные колбы, пипетки по ГОСТ 29228-91⁷.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектом исследования является золошлак, отобранный с 3-й секции золоотвала Новочеркасской ГРЭС (г. Новочеркасск, Ростовская область), представляющий собой жидко-твердую массу. Навеска золошлака была гомогенизирована и помещена в сушильный шкаф, где выдержана при 110 °С в течение 30 мин с целью удаления свободной влаги. Подсушенный золошлак имел комкообразную форму. В результате прокаливании в муфельной печи при 600 °С и выдерживания при этой температуре в течение 30 мин получен рыхлый, рассыпчатый материал, названный прокаленным сорбентом, физико-химические свойства которого определены нами в [19] и составили: насыпная плотность – 0.666 г/см³, зольность – 99.5%, суммарный объем пор – 0.506 см³/г, истираемость – 8.5%, влажность – менее 1%. По результатам гранулометрического анализа 95.2% массы прокаленного сорбента приходится на фракцию от 0.25 до 0.5 мм.

С целью придания плавучести при насыщении НП и способности их длительного удержания на водной поверхности прокаленный сорбент модифицирован кремнийорганическим гидрофобизатором (гидрофобизирующей кремнийсодержащей жидкостью, ГКЖ) и назван модифицированным сорбентом.

На первом этапе исследований определено оптимальное соотношение масс ГКЖ и подготовленного прокаленного сорбента. Было приготовлено 5 образцов на основе ГКЖ Силор/золошлак в соотношениях масс 1:20, 1:10, 1:5, 1:3 и 1:2. Образцы оставляли на сутки в открытом виде при комнатной температуре (20 °С) до полного высушивания. Далее образцы перетирали в агатовой ступке для разбивания комков, образовавшихся в процессе смачивания ГКЖ золошлака, и проводили исследования сорбционных свойств полученных образцов по отношению к *n*-гексану.

В открытую цилиндрическую стеклянную емкость вместимостью около 3 дм³ помещали 1.0 дм³ дистиллированной воды. В эту же емкость помещали с помощью микродозатора аликвоты 2.00 см³ и в отдельном эксперименте 4.00 см³ химически чистого (чистота 99.9 %) *n*-гексана (плотность при 20 °С составляет 0.6548 г/см³), что соответствует 1308 мг и 2617 мг в пересчете на чистое вещество. *n*-Гексан помещали на поверхность воды в область геометрического центра таким образом, чтобы «пятно» *n*-гексана не касалось стенок емкости. Далее отбирали точную навеску подготовленного образца модифицированного сорбента массой около 1.0 г (значение массы записывалось с точностью 0.0001 г и использовалось в дальнейших расчетах) и рассыпали равномерным тонким слоем на поверхности «пятна» *n*-гексана. Образцы в таком виде оставляли на 30 мин. После этого собирали сорбент обеззоленной фильтровальной бумагой «синяя лента», помещали образец с фильтровальной бумагой в чашку Петри и высушивали в открытом виде на воздухе в течение около суток для испарения воды и остатков *n*-гексана. Воздушно сухой образец вместе с фильтровальной бумагой помещали в колбу коническую с притертой пробкой вместимостью 100 см³, приливали 10 см³ четыреххлористого углерода, закрывали колбу крышкой и интенсивно встряхивали пробу на универсальном лабораторном встряхивателе в течение 1 ч. Полученный экстракт фильтровали через фильтр обеззоленный «синяя лента», установленный в стеклянную воронку, в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см³. Экстракцию образца с последующим фильтрованием повторяли еще 2 раза с новыми порциями четыреххлористого углерода по 10 см³ в каждой. Все экстракты объединяли в той же колбе с притертой пробкой вместимостью 50 см³, в которую собрали первую порцию экстракта, и перемешивали содержимое колбы вращательными движениями.

Полученный объединенный экстракт пропускали через предварительно подготовленную стеклянную хроматографическую колонку вместимостью 25 см³. В нижнюю часть колонки помещали небольшой

⁶ <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry>. Дата обращения 03.10.2022. / Accessed October 03, 2022.

⁷ ГОСТ 29228-91. Государственный стандарт СССР. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания. М.: Стандартинформ; 1991. [GOST 29228-91. State Standard of the USSR. Laboratory glassware. Graduated pipettes. Part 2. Graduated pipettes without a set waiting time. Moscow: Standartinform; 1991.]

кусочек стекловаты, предварительно выдержанной в растворе серной кислоты 1:1 в течение 12 ч, промытой дистиллированной водой и, после высыхания, промытой четыреххлористым углеродом и высушенной на воздухе. Затем в колонку засыпали 6 г оксида алюминия, активированного путем прокалывания в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 ч с последующим добавлением дистиллированной воды объемом 15 см³ из расчета на 500 г прокаленного оксида алюминия с дальнейшим перемешиванием и выдержкой в течение суток в эксикаторе. Верхний слой оксида алюминия также фиксировали в колонке небольшим кусочком стекловаты. Затем в колонку заливали 8 см³ четыреххлористого углерода для смачивания. После впитывания порции четыреххлористого углерода кран колонки открывали и собирали прошедший через колонку элюат в цилиндр мерный объемом 10 см³. Как только верхняя граница пропускаемого через хроматографическую колонку четыреххлористого углерода достигала верхнего слоя стекловаты, кран колонки закрывали и в колонку вносили первую порцию экстракта пробы объемом около 10 см³, после чего кран колонки открывали и продолжали собирать элюат в цилиндр мерный вместимостью 10 см³. Как только в цилиндре количество элюата достигало 8 см³, кран колонки перекрывали и отбрасывали собранный элюат, затем кран колонки открывали и продолжали собирать элюат в колбе конической с притертой пробкой вместимостью 50 см³. Таким образом пропускали весь объем экстракта пробы через сорбционную колонку и, как только верхний слой экстракта касался верхнего слоя стекловаты, колонку закрывали и вносили 5 см³ четыреххлористого углерода, после чего отрывали кран и продолжали собирать элюат в коническую колбу до тех пор,

пока жидкость в колонке не опускалась до уровня верхнего слоя стекловаты. Полученный элюат объемом 30 см³ тщательно перемешивали в колбе путем встряхивания, последовательно разбавляли элюат в 1000 раз, заливали разбавленный элюат в измерительную кювету и измеряли содержание НП на предварительно подготовленном в соответствии с эксплуатационной документацией концентратом КН-3. Содержание НП в пробах X , г/г, рассчитывали по выражению

$$X = \frac{C_{\text{изм}} \cdot B \cdot K}{M \cdot 1000} \quad (1)$$

где $C_{\text{изм}}$ – измеренное количество НП в экстракте, мг/дм³; B – объем элюата, дм³ (равен 0.03 дм³); K – коэффициент разбавления элюата (равен 1000); M – масса навески пробы, г.

Полученные значения содержания НП в образцах выражены в г/г и являются значениями сорбционной емкости образцов модифицированного сорбента. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1.

На основе анализа полученных данных сделан вывод, что сорбционная емкость образцов не зависит от количества избытка *n*-гексана. В качестве результата принято наибольшее значение сорбционной емкости исследованных образцов. Оптимальное массовое соотношение ГКЖ к золошлаку составило 1:5, при этом сорбционная емкость по отношению к *n*-гексану достигла максимума 0.86 г/г.

На втором этапе исследований определяли оптимальные условия высушивания образцов. Массы образцов подвергали принудительному

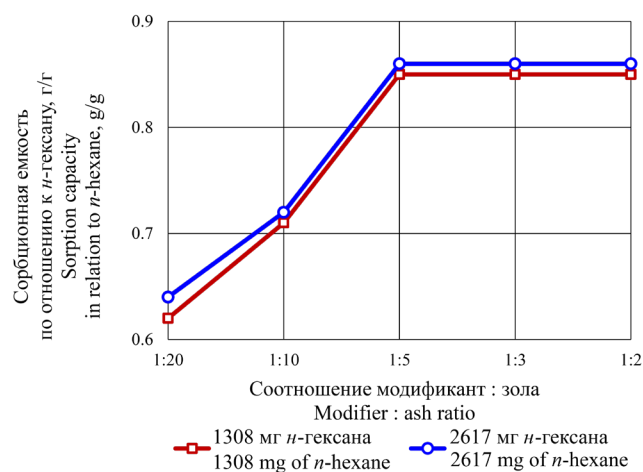
Таблица 1. Сорбционная емкость по отношению к *n*-гексану образцов ГКЖ марки Силор – прокаленный сорбент по измеренным содержаниям НП в образцах при взаимодействии с 1308 мг *n*-гексана

Table 1. Sorption capacity in relation to *n*-hexane of hydrophobizing silicon-containing liquid (HSL) samples of the Silor brand – calcined sorbent according to the measured content of oil products (OPs) in the samples when interacting with 1308 mg of *n*-hexane

Соотношение модификант/зола (по массе) Modifier/ash ratio (by weight)	Масса навески образца, г Sample weight, g	Измеренное содержание НП в экстракте, мг/дм ³ Measured content of OPs in the extract, mg/L	Коэффициент разбавления элюата Eluate dilution factor	Сорбционная емкость по отношению к <i>n</i> -гексану, г/г Sorption capacity in relation to <i>n</i> -hexane, g/g
1:20	1.0008	20.7	1000	0.62
1:10	1.0016	23.7	1000	0.71
1:5	0.9999	28.3	1000	0.85
1:3	0.9968	28.2	1000	0.85
1:2	0.9972	28.3	1000	0.85

Таблица 2. Сорбционная емкость по отношению к *n*-гексану образцов ГКЖ марки Силор – прокаленный сорбент по измеренным содержаниям НП в образцах при взаимодействии с 2617 мг *n*-гексана**Table 2.** Sorption capacity in relation to *n*-hexane of HSL samples of the Silor brand – calcined sorbent according to the measured content of OPs in the samples when interacting with 2617 mg of *n*-hexane

Соотношение модификант/зола (по массе) Modifier/ash ratio (by weight)	Масса навески образца, г Sample weight, g	Измеренное содержание НП в экстракте, мг/дм ³ Measured content of OPs in the extract, mg/L	Коэффициент разбавления элюата Eluate dilution factor	Сорбционная емкость по отношению к <i>n</i> -гексану, г/г Sorption capacity in relation to <i>n</i> -hexane, g/g
1:20	0.9972	21.3	1000	0.64
1:10	0.9976	23.9	1000	0.72
1:5	1.0022	28.7	1000	0.86
1:3	0.9981	28.6	1000	0.86
1:2	0.9974	28.6	1000	0.86

**Рис. 1.** Значение сорбционной емкости в зависимости от соотношения модификант/зола (по массе).**Fig. 1.** Dependence of sorption capacity on the modifier/ash ratio (by weight).**Таблица 3.** Оптимизация температуры модификации**Table 3.** Modification temperature optimization

Температура, °C Temperature, °C	Сорбционная емкость по отношению к <i>n</i> -гексану, г/г Sorption capacity in relation to <i>n</i> -hexane, g/g
110	0.72
120	0.75
130	0.78
140	0.81
150	0.85
160	0.86
170	0.84
180	0.78
200	0.60

высушиванию в сушильном шкафу при температурах 110–200 °С до постоянной массы. При температурах свыше 180 °С наблюдалось неоднородное высушивание образца, слипание и укрупнение зерен, что в свою очередь приводило к снижению пористости и ухудшению сорбционных свойств. При температуре 200 °С наблюдалось спекание материала. Наиболее оптимальным принято высушивание образцов при 160 °С. Для образцов массой по 1 г процесс сушки занимал не более 10 мин. Оптимизация температуры модификации приведена в табл. 3.

На третьем этапе исследований был подобран оптимальный модификатор ГКЖ по соотношению цена/сорбционные свойства. В качестве ГКЖ рассмотрены: Силор, ГКЖ-11БСП, ГКЖ 136-157М, PROFILUX, Типром К, Типром У. Наибольшей нефтеемкостью обладают сорбенты, полученные на основе ГКЖ 136-157М и Типром К, однако

наименьшей стоимостью обладает Типром К, в связи с чем выбран в качестве оптимального модификатора. На рис. 2 приведены значения сорбционной емкости (нефтеемкости), в г/г, по отношению к *n*-гексану с указанием стоимости ГКЖ в руб./кг. Стоимость показана цифрами около ГКЖ в ценах 2021 г.

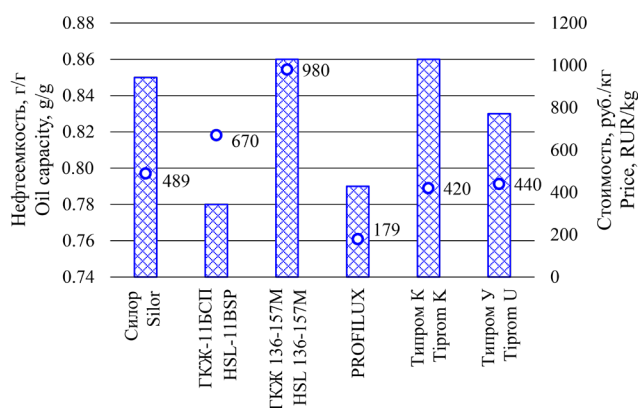


Рис. 2. Сорбционная емкость (нефтеемкость) по отношению к *n*-гексану и стоимость ГКЖ.

Fig. 2. Sorption capacity (oil capacity) in relation to *n*-hexane and price of HSL.

Оптимальным принят ГКЖ марки Типром К, его стоимость составила 420 руб. за 1 кг, а сорбционная емкость полученного модифицированного сорбента 0.86 г/г.

На четвертом этапе изучены физико-химические свойства модифицированного сорбента ГКЖ Типром К: насыпная плотность, зольность, суммарный объем пор, истираемость, влажность, сорбционная

емкость, которые приведены в табл. 4. Методы определения данных показателей подробно описаны нами в работе [19] при исследовании свойств прокаленного сорбента.

На пятом этапе изучены сорбционные свойства модифицированного сорбента по отношению к различным НП, таким как: мазут, керосин, бензин АИ-92, нефрас, нефтешлам и *n*-гексан. Образцы НП наносились на поверхность дистиллированной воды из расчета 2.00 г на 1 дм³ воды, после чего тонким слоем равномерно рассыпали 1.00 г сорбента на всю площадь пятна НП. Фиксировали время взаимодействия сорбента с НП. По истечению определенного времени образцы собирали фильтровальной бумагой «синяя лента», высушивали в чашках Петри на открытом воздухе в течение суток, а в случае с мазутом и нефтешламом дополнительно промакивали излишки НП фильтровальной бумагой и измеряли сорбционную емкость образцов. Наибольшую нефтеемкость наблюдали в случае сорбции мазута, наименьшую – с *n*-гексаном. Повышение нефтеемкости можно объяснить увеличением плотности и молекулярной массы НП. Оптимизировано время сорбции (табл. 5).

Для относительно легких НП оптимальное время сорбции составило не менее 30–40 мин, для тяжелых – не менее 60 мин. В ходе эксперимента установлено, что половина величины сорбционной емкости заполнена НП в первые минуты контакта. Условно полной сорбцией можно считать 30–40 мин для относительно легких углеводородов (*n*-гексан, бензин АИ-92, керосин, нефрас), 40–60 мин для нефтешлама и более 60 мин для мазута (рис. 3).

Таблица 4. Физико-химические свойства модифицированного сорбента
Table 4. Physical and chemical properties modified sorbent

Показатели Indicators	Единица измерения Units of measurement	Модифицированный сорбент Modified sorbent
Насыпная плотность Bulk density	г/см ³ g/mL	0.621
Зольность Ash content	%	97.1
Суммарный объем пор Total pore volume	см ³ /г mL/g	Менее 0.050* Less than 0.050*
Истираемость Abrasion	%	8.8
Влажность Humidity	%	Менее 0.5 Less than 0.5

*Суммарный объем пор определен по воде; полученный гидрофобизированный сорбент обладает гидрофобными свойствами. / The total pore volume is determined by water; the resulting hydrophobized sorbent has hydrophobic properties.

Таблица 5. Оптимизация времени сорбции

Table 5. Optimization of sorption time

Время сорбции, мин Sorption time, min	Мазут Fuel oil	Керосин Kerosene	Бензин АИ-92 AI-92 gasoline	Нефрас Nefras	Нефтешлам Oil sludge	n-Гексан n-Hexane
	Сорбционная емкость (нефтеемкость), г/г Sorption capacity (oil capacity) g/g					
10	0.68	0.58	0.59	0.52	0.61	0.56
20	1.03	0.79	0.72	0.68	0.84	0.73
30	1.20	0.92	0.85	0.81	0.99	0.84
40	1.32	0.97	0.88	0.89	1.09	0.86
60	1.45	0.99	0.89	0.92	1.17	0.86
90	1.46	0.99	0.89	0.93	1.18	0.85

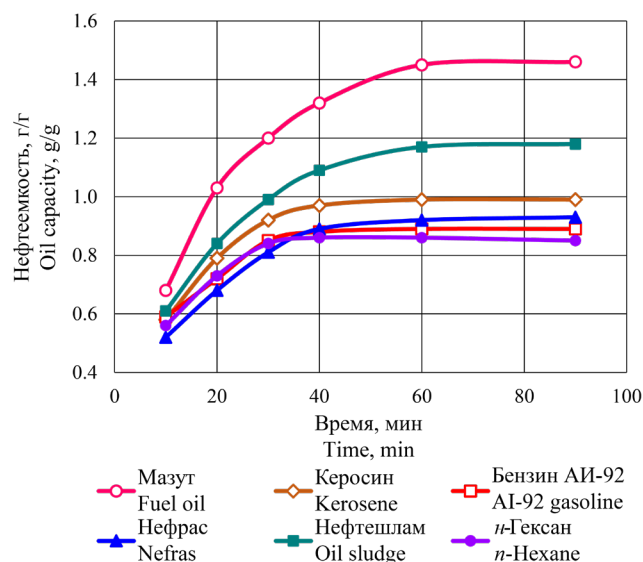


Рис. 3. Зависимость нефтеемкости НП от времени сорбции.

Fig. 3. Dependence of the oil capacity of OPs on the time of sorption.

Проведено лабораторное исследование сорбции нефтешлама на водной поверхности (рис. 4). В качестве водного объекта исследован реальный образец морской воды (Черного моря).

На поверхность воды объемом 1 дм³ микродозатором наносили 1.00 г нефтешлама. Затем на пятно НП наносили 1.00 г сорбента. Спустя 30 мин удаляли сорбент с нефтешламом и проводили анализ воды на содержание НП методом инфракрасной спектрометрии.

Образец морской воды переносили в делительную воронку вместимостью 2 дм³. В делительную воронку с исследуемым образцом воды вносили 20 см³ раствора серной кислоты 1:9 и



(а)



(б)

Рис. 4. Сорбция нефтешлама на водной поверхности: (а) нанесение микродозатором нефтешлама на водную поверхность; (б) сорбция нефтешлама модифицированным сорбентом.

Fig. 4. Sorption of oil sludge on the water surface: (a) applying oil sludge to the water surface with a microdoser; (b) sorption of oil sludge by a modified sorbent.

перемешивали. Далее в воронку вносили 20 см³ четыреххлористого углерода и проводили экстракцию НП четыреххлористым углеродом путем интенсивного перемешивания содержимого воронки с помощью экстракционной вращательной

установки в течение 5 мин. После проведения экстракции оставляли воронку с пробой в покое на 10 мин для расслоения фаз. После расслоения фаз сливали нижнюю органическую фазу в стакан вместимостью 50 см³. В делительную воронку с пробой вновь вносили 10 см³ четыреххлористого углерода и проводили повторную экстракцию НП вышеописанным способом, а нижний органический слой сливали в тот же стакан вместимостью 50 см³, что содержал в себе первую порцию экстракта, объединяя таким образом полученные экстракты. Далее в стакан с экстрактом вносили 5 г сульфата натрия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 110 °С в течение 3 ч, тщательно перемешивали содержимое стеклянной палочкой и оставляли на 30 мин для полного осушения экстракта. После осушения экстракт пропускали через предварительно подготовленную хроматографическую колонку, как это описано в эксперименте по изучению сорбционной емкости по отношению к *n*-гексану образцов ГКЖ марки Силор.

Полученный элюат объемом 30 см³ (0.03 дм³) тщательно перемешивали в колбе путем встряхивания, разбавляли элюат в 10 раз, заливали разбавленный экстракт в измерительную кювету и измеряли содержание НП на концентратометре

КН-3. Содержание НП в пробе морской воды X , мг/дм³, рассчитывали по выражению

$$X = \frac{C_{\text{изм}} \cdot B \cdot K}{V}, \quad (2)$$

где $C_{\text{изм}}$ – измеренное количество НП в экстракте, мг/дм³; B – объем элюата, дм³ (равен 0.03 дм³); K – коэффициент разбавления элюата; V – объем пробы, взятой на анализ, дм³ (равен 1 дм³).

В табл. 6 приведены измеренные содержания НП в экстрактах с пересчетом на содержание НП в загрязненной нефтешламом морской воде после взаимодействия с сорбентом, а также данные, необходимые для установления эффективности сорбции поверхностных НП.

Таким образом, содержание остаточных НП составило 12.0 мг/дм³, что соответствует эффективности сорбции поверхностных НП более 95%. В ходе эксперимента выяснили, что процесс сорбции не зависит от матрицы (солености) воды.

На заключительном этапе проведен сравнительный эксперимент ликвидации нефтеразлива с помощью кварцевого песка, прокаленного и модифицированного сорбентов (рис. 5).

Таблица 6. Эффективность сорбции поверхностных НП в образце морской воды по измеренным и рассчитанным остаточным содержаниям НП

Table 6. Efficiency of sorption of surface OPs in a sea water sample based on measured and calculated residual oil product contents

Масса НП, внесенная в 1 дм ³ воды, мг Mass of OPs added to the 1 L water, mg	Измеренное содержание НП в экстракте, мг/дм ³ Measured content of OPs in the extract, mg/L	Коэффициент разбавления элюата Eluate dilution factor	Концентрация НП после сорбции, мг/дм ³ Concentration of OPs after sorption, mg/L	Эффективность сорбции, % Sorption efficiency, %
1000	40.0	10	12.0	98.8



Рис. 5. Сорбция нефтешлама на твердой поверхности: слева направо: образец НП, кварцевый песок, прокаленный сорбент, модифицированный сорбент.

Fig. 5. Oil sludge sorption on a hard surface: from left to right: oil product sample, quartz sand, calcined sorbent, and modified sorbent.

На поверхность часового стекла тонкой пленкой наносили по 1.00 г нефтешлама. Далее наносили по 1.00 г прокаленного сорбента, модифицированного сорбента и кварцевого песка. Через 30 мин смесь собирали шпателем. При визуальной оценке по интенсивности окраски остаточного пятна нефтешлама сделан вывод о значительном содержании НП в случае сорбции нефтешлама кварцевым песком, виден остаточный желтый слой нефтешлама. В случае сорбции нефтешлама прокаленным и модифицированным сорбентами остаточные НП

незначительны. Инструментальный анализ образцов отработанного модифицированного и прокаленного сорбентов показал наличие НП в 1.00 г сорбента, равное 0.97 г и 0.95 г соответственно. Таким образом эффективность очистки твердой поверхности от нефтешлама прокаленным сорбентом составила 97%, а модифицированным – 95%.

Сравнительный анализ данных по эффективности разработанного сорбента и имеющихся в настоящее время аналогов на основе шламов и шлаков приведен в табл. 7. Анализ сорбционной

Таблица 7. Характеристика сорбентов на основе шламов и шлаков (отходов производства)

Table 7. Characteristics of sorbents based on sludge and slag (production waste)

Сорбент Sorbent	Сорбционная емкость по бензину АИ-92, г/г Sorption capacity for AI-92 gasoline, g/g	Метод исследования сорбционной емкости Sorption capacity research method	Источник Source
Уголь активированный АГ-3 Activated carbon AG-3	0.48	–	[20]
Гранулированный сорбент на основе шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1: Granular sorbent based on chemical water treatment sludge at <i>Kazanskaya TETS-1</i> : пропитанный 3%-ным водным раствором ГКЖ-11Н impregnated with a 3% aqueous solution of HSL-11N пропитанный 5%-ным водным раствором ГКЖ-94Н impregnated with a 5% aqueous solution of HSL-94N пропитанный 5%-ным водным раствором ГКЖ-94Н + Силор impregnated with a 5% aqueous solution of HSL-94N + Silor	0.62 0.68 0.648	Весовой метод путем погружения образца сорбента в образец чистого НП Gravity method by immersing a sorbent sample in a sample of pure OP	[20] [21]
Сорбент на основе шлама содового производства АО «Березниковский содовый завод» (сформированный на границе зеркала воды, мелкодисперсный, пастообразный, белого цвета): Sorbent based on soda production sludge of <i>Bereznikovsky Sodovy Zavod</i> (formed at the boundary of the water surface, finely dispersed, pasty, white): исходный original обработанный ГКЖ-11П processed with HSL-11P обработанный раствором «Аквасила» treated with <i>Akvasila</i> solution	0.95 1.13 1.2	Отношение массы поглощенного НП к известной массе сухого сорбента Ratio of the absorbed OP mass to the known mass of dry sorbent	[22] [23]
Сорбент на основе золошлака Новочеркасской ГРЭС (модифицированный ГКЖ марки Типром К) Sorbent based on ash and slag from <i>Novocherkasskaya GRES</i> power station (modified HSL brand Tiprom K)	0.89	Измерение массового содержания НП в сорбенте методом инфракрасной спектрометрии Measurement of the mass content of OPs in the sorbent using infrared spectrometric methods	Данная статья Current article

емкости по бензину АИ-92 показывает, что модифицирование шламов и шлаков различными ГКЖ позволяет повысить их сорбционные свойства. Сорбционная емкость таких сорбентов колеблется на уровне 1 г/г.

Представленные в [20], [21], [22] и [23] методы исследования сорбционной емкости сорбентов основаны на измерении массы адсорбированных сорбентом НП при условии их выдерживания в толще НП при полном погружении, что показывает значение полной возможной сорбционной емкости. В данной статье экспериментально изучена эффективность сорбции рабочего объема сорбента при ликвидации нефтеразлива различных НП на водных и твердых поверхностях. Методика исследований сорбционной емкости содержит этап высушивания образца сорбента с адсорбированными НП на открытом воздухе в течение около суток для удаления воды и неадсорбированных сорбентом НП, что показывает способность сорбента удерживать адсорбированные НП в течение длительного времени.

По результатам исследований разработанный модифицированный ГКЖ Типром К сорбент на основе ЗШО Новочеркасской ГРЭС рекомендуется к применению для ликвидации нефтеразливов различных НП на поверхностях любого типа вод, в том числе морской.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан экологически безопасный модифицированный сорбент на основе ЗШО теплоэнергетики, накопленных на золоотвалах, обладающий высокой плавучестью при насыщении НП и способностью их длительного удержания.

Определены физико-химические свойства сорбента, модифицированного ГКЖ Типром К: насыпная плотность – 0.621 г/см³, зольность – 97.1%,

суммарный объем пор по воде – менее 0.05 см³/г, истираемость – 8.8%, влажность – менее 0.5%, сорбционная емкость, в г/г: по *n*-гексану 0.86; по бензину АИ-92 0.89; по нефрасу 0.93; по керосину 0.99; по нефтешламу 1.18; по мазуту 1.46.

Исследование сорбции нефтешлама на водной поверхности показало эффективность более 95%. Эффективность очистки твердой поверхности от нефтешлама прокаленным сорбентом составила 97%, а модифицированным – 95%.

Полученный модифицированный сорбент рекомендован для ликвидации разливов НП и нефте-содержащих отходов на производственных площадках и почвах. Применение модифицированного сорбента позволит эффективно очищать сточные воды перед сбросом их в водоем до допустимых нормативов качества с минимальными экономическими затратами.

Благодарности

Исследования выполнены при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/57 (грант КНФ).

Acknowledgments

The research is carried out with the financial support of the Kuban Science Foundation in the framework of the scientific project MFI-20.1/57.

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. Федорова Н.В., Шафорост Д.А., Кривобок Е.А. О возможности использования золошлаковых отходов угольных электростанций Ростовской области в качестве углеродсодержащих сорбентов. *Экология промышленного производства*. 2016;1(93):20–24.
2. Черенцова А.А., Олесик С.М. Оценка золошлаковых отходов как источник загрязнения окружающей среды и как источник вторичного сырья. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2013;(S3):230–243.
3. Афанасьева О.В., Мингалеева Г.Р., Добронравов А.Д., Шамсутдинов Э.В. Комплексное использование золошлаковых отходов. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2015;(7–8):26–36. <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2015-0-7-8-26-36>

REFERENCES

1. Fedorova N.V., Shaforost D.A., Krivobok E.A. The possibility of using of the ash and slag waste coal-fired power plants in the Rostov region as a carbonaceous sorbents. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva = Industrial Ecology*. 2016;1(93):20–24 (in Russ.).
2. Cherentsova A.A., Olesik S.M. Evaluation of ash waste as a source of pollution and as a source of secondary raw materials. *Gornyi informatsionno-analiticheskiy byulleten' = Mining Informational and Analytical Bulletin*. 2013;(S3):230–243 (in Russ.).
3. Afanaseva O.V., Mingaleeva G.R., Dobronravov A.D., Shamsutdinov E.V. Integrated use of ash and slag waste. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Problemy energetiki = Power Engineering: Research, Equipment, Technology*. 2015;(7–8):26–36 (in Russ.). <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2015-0-7-8-26-36>

4. Подгорецкий Г.С., Горбунов В.Г., Агапов Е.А., Ерохов Т.В., Козлова О.Н. Проблемы и перспективы утилизации золошлаковых отходов ТЭЦ. Часть 1. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2018;61(1):439–446. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-6-439-446>
5. Худякова Л.И., Залуцкий А.В., Палеев П.Л. Использование золошлаковых отходов тепловых электростанций. *XXI век. Техносферная безопасность*. 2019;4(3):375–391. <https://doi.org/10.21285/2500-1582-2019-3-375-391>
6. Пичугин Е.А. Аналитический обзор накопленного в российской федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций. *Проблемы региональной экологии*. 2019;4(4):77–87. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2019-14077>
7. Черенцова А.А. Эколого-технологическая оценка состава и свойств золошлаковых отходов (на примере Хабаровской ТЭЦ-3). *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. 2014;19(5):1733–1736.
8. Korotkova T.G., Ksandopulo S.Ju., Bushumov S.A., Burlaka S.D., Say Yu.V. Quantitative Chemical Analysis of Slag Ash of Novocherkassk State District Power Plant. *Oriental J. Chem.* 2017;33(1):186–198. <http://doi.org/10.13005/ojc/330121>
9. Bushumov S.A., Korotkova T.G., Ksandopulo S.Ju., Solonnikova N.V., Demin V.I. Determination of the Hazard Class of Ash After Coal Combustion by the Method of Biotesting (Определение класса опасности золы от сжигания углей методом биотестирования). *Oriental J. Chem.* 2018;34(1):276–285. <http://doi.org/10.13005/ojc/340130>
10. Korotkova T.G., Bushumov S.A., Ksandopulo S.Yu., Istoshina N.Yu. Determination of the Hazard Class of Ash-And-Slag from a Thermal Power Plant Accumulated on Ash Dumps Under the Scheme Hydraulic Ash Removal. *Int. J. Mech. Eng. Technol. (IJMET)*. 2018;9(10):715–723. URL: https://iaeme.com/MasterAdmin/Journal_uploads/IJMET/VOLUME_9_ISSUE_10/IJMET_09_10_074.pdf. Дата обращения 12.10.2023.
11. Васильев А.М. Обоснование возможности использования золошлаковых отходов в сооружениях очистки поверхностного стока. *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2012;(6):120–122.
12. Singh P., Tripathi P., Chauhan S., Mishra A. Domestic Waste Water Treatment Using Fly Ash Alone or in Combined Form. *IOSR J. Electric. Electron. Eng. (IOSR-JEEE)*. 2016;11(3):34–39. <https://www.semanticscholar.org/paper/Domestic-Waste-Water-Treatment-Using-Fly-Ash-Alone-Singh-Tripathi/a78118b380742750b59e8822570e9c2298dbadcf>. Дата обращения 12.10.2023.
13. Lin C.-Y., Yang D.-H. Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash. *J. Environ. Sci. Health. A: Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 2002;(6):1509–1522. <https://doi.org/10.1081/ese-120013273>
14. Dabi N., Patwa N. Flyash: an Effective Method for Treatment of Wastewater. *Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT)*. 2015;3(23). Special Issue – 2015. NCETRASECT-2015 Conference Proceedings). URL: <https://www.ijert.org/research/flyash-an-effective-method-for-treatment-of-wastewater-IJERTCONV3IS23014.pdf>. Дата обращения 12.10.2023.
15. Sanas M.M.V., Gawande S.M. Fly Ash using in Waste Water Tratment. *Int. J. Emerging Eng. Res. Technol.* 2016;4(6):11–14. URL: <http://www.ijeert.org/pdf/v4-i6/2.pdf>. Дата обращения 12.10.2023.
4. Podgoretskii G.S., Gorbunov V.G., Agapov E.A., Erokhov T.V., Kozlova O.N. Processing ash and slag wastes from thermal power stations. Part 1. *Steel in Transl.* 2018;48(6):339–345. <http://doi.org/10.3103/S0967091218060074>
[Original Russian Text: Podgoretskii G.S., Gorbunov V.G., Agapov E.A., Erokhov T.V., Kozlova O.N. Processing ash and slag wastes from thermal power stations. Part 1. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya*. 2018;61(1):439–446 (in Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-6-439-446>]
5. Khudyakova L.I., Zalutskii A.V., Paleev P.L. Use of ash and slag waste from thermal power plants. *XXI vek. Tekhnosfernaya bezopasnost' = Technosphere Safety. The 21st Century*. 2019;4(3):375–391 (in Russ.). <https://doi.org/10.21285/2500-1582-2019-3-375-391>
6. Pichugin E.A. Analytical review of the experience of involving ash slag waste of thermal power plants in economic circulation in the Russian Federation. *Problemy regional'noi ekologii = Problems of Regional Ecology*. 2019;(4):77–87. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2019-14077>
7. Cherentsova A.A. Ecological and technological evaluation of composition and properties of ash waste (Case study of Khabarovskaya TETS-3). *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennye i tekhnicheskie nauki = Tambov University Reviews. Series: Natural and Technical Sciences*. 2014;19(5):1733–1736 (in Russ.).
8. Korotkova T.G., Ksandopulo S.Ju., Bushumov S.A., Burlaka S.D., Say Yu.V. Quantitative Chemical Analysis of Slag Ash of Novocherkassk State District Power Plant. *Oriental J. Chem.* 2017;33(1):186–198. <http://doi.org/10.13005/ojc/330121>
9. Bushumov S.A., Korotkova T.G., Ksandopulo S.Ju., Solonnikova N.V., Demin V.I. Determination of the Hazard Class of Ash After Coal Combustion by the Method of Biotesting. *Oriental J. Chem.* 2018;34(1):276–285. <http://doi.org/10.13005/ojc/340130>
10. Korotkova T.G., Bushumov S.A., Ksandopulo S.Yu., Istoshina N.Yu. Determination of the Hazard Class of Ash-And-Slag from a Thermal Power Plant Accumulated on Ash Dumps Under the Scheme Hydraulic Ash Removal. *Int. J. Mech. Eng. Technol. (IJMET)*. 2018;9(10):715–723. URL: https://iaeme.com/MasterAdmin/Journal_uploads/IJMET/VOLUME_9_ISSUE_10/IJMET_09_10_074.pdf. Accessed October 12, 2023.
11. Vasiliev A.M. Use of the waste of slag in devices of cleaning of the drains. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Severo-Kavkazskii region. Tekhnicheskie nauki = Bulletin of Higher Educational Institutions. North Caucasus region. Technical Sciences*. 2012;(6):120–122 (in Russ.).
12. Singh P., Tripathi P., Chauhan S., Mishra A. Domestic Waste Water Treatment Using Fly Ash Alone or in Combined Form. *IOSR J. Electric. Electron. Eng. (IOSR-JEEE)*. 2016;11(3):34–39. <https://www.semanticscholar.org/paper/Domestic-Waste-Water-Treatment-Using-Fly-Ash-Alone-Singh-Tripathi/a78118b380742750b59e8822570e9c2298dbadcf>. Accessed October 12, 2023.
13. Lin C.-Y., Yang D.-H. Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash. *J. Environ. Sci. Health. A: Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 2002;(6):1509–1522. <https://doi.org/10.1081/ese-120013273>
14. Dabi N., Patwa N. Flyash: an Effective Method for Treatment of Wastewater. *Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT)*. 2015;3(23). Special Issue – 2015. NCETRASECT-2015 Conference Proceedings). URL: <https://www.ijert.org/research/flyash-an-effective-method-for-treatment-of-wastewater-IJERTCONV3IS23014.pdf>. Accessed October 12, 2023.

16. Singh N.B., Agarwal A., De A., Singh P. Coal fly ash: an emerging material for water remediation. Review. *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2022;9:Article number: 44. <https://doi.org/10.1007/s40789-022-00512-1>
17. Batabyal D., Sahu A., Chaudhuri S.K. Kinetics and mechanism of removal of 2, 4-dimethyl phenol from aqueous solutions with coal fly ash. *Sep. Technol.* 1995;5(4):179–186. [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(95\)00124-7](https://doi.org/10.1016/0956-9618(95)00124-7)
18. Kao P.C., Tzeng J.H., Huang T.L. Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash. *J. Hazard. Mater.* 2000;76(2–3):237–249. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00201-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00201-6)
19. Bushumov S.A., Korotkova T.G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal. *RASĀYAN J. Chem.* 2020;13(3):1619–1626. <http://doi.org/10.31788/RJC.2020.1335454>
20. Николаева Л.А., Вдовин Е.А., Голубчиков М.А., Мавлиев Л.Ф. Способы утилизации отработанного сорбента нефтепродуктов на основе шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1. *Экология и промышленность России.* 2014;(7):18–20. URL: <https://www.ecology-kalvis.ru/jour/article/view/452>. Дата обращения 12.10.2023.
21. Николаева Л.А., Голубчиков М.А., Захарова С.В. Гранулированные гидрофобные адсорбенты на основе карбонатного шлама осветлителей ХВО КТЭЦ-1 для доочистки сточных вод от нефтепродуктов. *Энергосбережение и водоподготовка.* 2012;4(78):24–29. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17959087>. Дата обращения 12.10.2023.
22. Карманова Е.Н., Калинина Е.В. Ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с твердых поверхностей модифицированными отходами содового производства. *Транспорт. Транспортные сооружения. Экология.* 2018;(4):53–60. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36746277>. Дата обращения 12.10.2023.
23. Калинина Е.В., Глушанкова И.С., Рудакова Л.В. Модификация шламов содового производства для получения нефтяных сорбентов. *Теоретическая и прикладная экология.* 2018;(2):79–86. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2018-2-079-086>
15. Sanas M.M.V., Gawande S.M. Fly Ash using in Waste Water Treatment. *Int. J. Emerging Eng. Res. Technol.* 2016;4(6):11–14. <http://www.ijeert.org/pdf/v4-i6/2.pdf>. Accessed October 12, 2023.
16. Singh N.B., Agarwal A., De A., Singh P. Coal fly ash: an emerging material for water remediation. Review. *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2022;9:Article number: 44. <https://doi.org/10.1007/s40789-022-00512-1>
17. Batabyal D., Sahu A., Chaudhuri S.K. Kinetics and mechanism of removal of 2, 4-dimethyl phenol from aqueous solutions with coal fly ash. *Sep. Technol.* 1995;5(4):179–186. [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(95\)00124-7](https://doi.org/10.1016/0956-9618(95)00124-7)
18. Kao P.C., Tzeng J.H., Huang T.L. Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash. *J. Hazard. Mater.* 2000;76(2–3):237–249. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00201-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00201-6)
19. Bushumov S.A., Korotkova T.G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal. *RASĀYAN J. Chem.* 2020;13(3):1619–1626. <http://doi.org/10.31788/RJC.2020.1335454>
20. Nikolayeva L.A., Vdovin E.A., Golubchikov M.A., Mavliyev L.F. Methods of Recovery of Used Sorbents from Petroleum Products on the Basis of Chemical Treatment of Water's Sludge from Kazan CHP-1. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia.* 2014;(7):18–20 (in Russ.). <https://www.ecology-kalvis.ru/jour/article/view/452>. Accessed October 12, 2023.
21. Nikolaeva L.A., Golubchikov M.A., Zakharova S.V. Granulated hydrophobic adsorbents based on carbonate slag of HVO clarifiers KTETS-1 for post-treatment of sewage from oil products. *Energoberezhenie i vodopodgotovka = Energy Saving and Water Treatment.* 2012;4(78):24–29 (in Russ.). URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17959087>. Accessed October 12, 2023.
22. Karmanova E.N., Kalinina E.V. Clean-up of emergency spills of oil and oil products from solid surfaces by modified waste of soda production. *Transport. Transportnye sooruzheniya. Ekologiya = Transport. Transport Facilities. Ecology.* 2018;(4):53–60 (in Russ.). URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36746277>. Accessed October 12, 2023.
23. Kalinina E.V., Glushankova I.S., Rudakova L.V. Modification of the sludge from soda production for producing oil sorbents. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya = Theoretical and Applied Ecology.* 2018;(2):79–86. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2018-2-079-086>

Об авторах:

Бушумов Святослав Андреевич, младший научный сотрудник, кафедра безопасности жизнедеятельности, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет (350072, Россия, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2). E-mail: bushumov@list.ru. Scopus Author ID 57192814144, SPIN-код РИНЦ 9871-2551, <https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Короткова Татьяна Германовна, д.т.н. доцент, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет (350072, Россия, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2). E-mail: korotkova1964@mail.ru. Scopus Author ID 56195415000, ResearcherID AAQ-3126-2021, SPIN-код РИНЦ 3212-7120, <https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

About the authors:

Svyatoslav A. Bushumov, Junior Researcher, Department of Life Safety, Kuban State Technological University (2, Moskovskaya ul., Krasnodar, 350072, Russia). E-mail: bushumov@list.ru. Scopus Author ID 57192814144, RSCI SPIN-code 9871-2551, <https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Tatyana G. Korotkova, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Life Safety, Kuban State Technological University (2, Moskovskaya ul., Krasnodar, 350072, Russia). E-mail: korotkova1964@mail.ru. Scopus Author ID 56195415000, ResearcherID AAQ-3126-2021, RSCI SPIN-code 3212-7120, <https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

Поступила: 16.11.2022; получена после доработки: 17.02.2023; принята к опубликованию: 12.10.2023.
The article was submitted: November 16, 2022; approved after reviewing: February 17, 2023; accepted for publication: October 12, 2023.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

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

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-461-470>



УДК 661.931; 620.92

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Снижение наводораживания материалов
мембранно-электродных блоков генераторов водорода**

М.В. Лебедева, А.В. Рагуткин, И.М. Сидоров, Н.А. Яштулов✉

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119454 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: yashtulovna@mail.ru

Аннотация

Цели. Исследование возможности предотвращения наводораживания функциональных конструкционных материалов мембранно-электродных блоков генерации водорода на основе пористого никеля, сажи и восстановленного оксида графена, модифицированных наночастицами платина-никель и палладий-никель.

Методы. Для оценки степени наводораживания материалов мембранно-электродных блоков щелочных электролизеров была использована установка электролизера с возможностью контроля температуры, скорости подачи реагентов и содержания газов.

Результаты. Обоснована необходимость применения восстановленного оксида графена с целью снижения наводораживания и деградации мембранно-электродных блоков генерации водорода.

Выводы. Результаты ресурсных испытаний и рабочие характеристики сконструированных вариантов макетов мембранно-электродных блоков с наноструктурированными электродами на основе восстановленного оксида графена, нивелирующие наводораживание и деградацию функциональных материалов, демонстрируют перспективность конструирования генераторов водорода с высокой энергоэффективностью.

Ключевые слова: генерация водорода, наводороживание металлов, мембранно-электродные блоки, нанокompозитные электроды, восстановленный оксид графена, энергоэффективность

Для цитирования: Лебедева М.В., Рагуткин А.В., Сидоров И.М., Яштулов Н.А. Снижение наводороживания материалов мембранно-электродных блоков генераторов водорода. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(5):461–470. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-461-470>

RESEARCH ARTICLE

Reduction of hydrogen absorption into materials of membrane electrode assemblies in hydrogen generators

Marina V. Lebedeva, Alexander V. Ragutkin, Ivan M. Sidorov, Nikolay A. Yashtulov✉

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119454 Russia

✉Corresponding author, e-mail: yashtulovna@mail.ru

Abstract

Objectives. To investigate the possibility of preventing hydrogen absorption into the functional structural materials of hydrogen-generating membrane electrode assemblies based on porous nickel, carbon black, and reduced graphene oxide with platinum–nickel and palladium–nickel nanoparticles.

Methods. The hydrogen absorption into materials of membrane electrode assemblies of alkaline electrolyzers was evaluated using an electrolyzer with variable temperature, reagent feed rate, and gas content.

Results. The study established the need to use reduced graphene oxide, in order to reduce hydrogen absorption and degradation of hydrogen-generating membrane electrode assemblies.

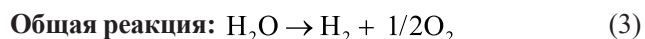
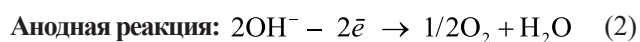
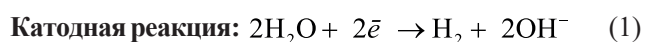
Conclusions. The service life test results and performance of the designed variants of prototypes of membrane electrode assemblies with nanostructured electrodes based on reduced graphene oxide, preventing hydrogen absorption into functional materials and their degradation, demonstrated the creation of hydrogen generators with high energy efficiency shows potential.

Keywords: hydrogen generation, hydrogen absorption into metals, membrane electrode assemblies, nanocomposite electrodes, reduced graphene oxide, energy efficiency

For citation: Lebedeva M.V., Ragutkin A.V., Sidorov I.M., Yashtulov N.A. Reduction of hydrogen absorption into materials of membrane electrode assemblies in hydrogen generators. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(5):461–470. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-461-470>

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых эффективных энергетических систем с использованием последних достижений нано- и химических технологий, а также водородной энергетики является актуальной задачей энергосбережения [1–5]. Наиболее перспективным направлением конструирования автономных источников энергии является создание комбинированных энергетических комплексов электролизных ячеек с химическими преобразователями энергии [3–6]. В процессе функционирования электролизной ячейки водород образуется на катоде, а кислород – на аноде:



Для превращения химической энергии топлива в электроэнергию в автономных источниках тока необходимо использовать водород высокой степени чистоты (более 99.95%), который можно получить в установках щелочного электролиза воды (ЩЭВ) [2, 7–11]. С целью повышения энергохарактеристик мембранно-электродных блоков (МЭБ), которые являются ключевым компонентом ЩЭВ, используются наноструктурированные функциональные материалы [4–6, 12–17]. В основу конструкции МЭБ входят металлические газодиффузионные электроды, анодные и катодные каталитические слои, разделенные полимерной мембраной (диафрагмой). Промышленные установки электролиза характеризуются повышенными энергозатратами, что происходит из-за высоких перепадов напряжений реакции выделения водорода. Данный фактор способствует интенсивной деградации металлических электродов и электрокатализаторов [1–3]. Чтобы обеспечить повышенный ресурс работы электролизеров необходимо разрабатывать методы стабилизации функциональных конструкционных металлов МЭБ [4, 18–22].

Одной из основных причин, вызывающей деградацию конструкционных металлов в контакте с водородом в промышленных установках, являются сложные многостадийные процессы растворения водорода в металлах. Известно, что наводороживание металлов может быть причиной таких явлений как водородное охрупчивание сталей, водородный наклеп, водородное разрушение при трении [2, 3, 8, 23].

Процесс наводороживания металлов является интегральным результатом действия многих факторов. Механизм этих процессов определяется, в основном, скоростью диффузии и переноса водорода в металле, локализацией и концентрацией его в отдельных областях, способностью металлов взаимодействовать с водородом в местах его локализации и характером изменения параметров качества объема металла (в большей степени поверхностного слоя), определяющих способность адаптации материалов к дальнейшим воздействиям [23].

Экспериментальные исследования процессов диффузии, проницаемости и растворимости водорода в металлах подтвердили возможность проникновения и диффундирования водорода вглубь материала через кристаллическую решетку. Обладая высокой энергией, атомы водорода могут адсорбироваться на поверхности раздела фаз, неметаллических включений, микропустот и других коллекторов. При этом скорость диффузии сравнима со скоростью развития трещин.

Исследование механизмов наводороживания, а также степени влияния водородного охрупчивания и транспорта водорода на разрушение кристаллической решетки материалов и изменение физико-химических свойств осуществляется с использованием различных диффузионных моделей. В данном случае площадь контактной поверхности материалов может рассматриваться как поверхность металлического катализатора, способного образовывать гидриды с одной стороны, и, с другой стороны, катализатора, который вызывает деструкцию веществ. Анализ данных процессов особенно необходим при построении моделей деградации МЭБ генераторов водорода и поиска эффективных методов повышения срока их службы.

В данной работе в качестве носителя в МЭБ использовался пористый никель (ПН), сформированный нанотемплатным методом на алюминиевой матрице, а в качестве электрокатализаторов – биметаллические наночастицы платина-никель (анод) и палладий-никель (катод). Контроль потоков газов (водорода и кислорода) является одним из наиболее важных технологических этапов эксплуатации МЭБ. В промышленных электролизерах при высоких плотностях тока применение именно ПН, обладающего большой площадью активной поверхности, обеспечивает процесс эффективного удаления пузырьков газов с целью предотвращения наводороживания металлов и обеспечения эффективной работы катализаторов [13, 18–22, 24–26].

Для повышения деградационной устойчивости металлических электродов при воздействии водорода используют различные методики [23–29]. В частности, усилению стойкости металла к процессам наводороживания, препятствию образования

активных форм водорода на поверхности металлов и торможению коррозионных процессов за счет образования оксидно-гидроксидных пленок может способствовать модификация микроколичествами платиновых металлов, а также легирование металлов медью, алюминием и кальцием. К одному из перспективных направлений, препятствующих интенсивному наводораживанию металлических конструкций, следует отнести возможность использования графена, обладающего высокой объемной плотностью содержания водорода [28, 29].

Цель исследования заключается в оценке возможности предотвращения наводораживания функциональных конструкционных металлов наноструктурированных МЭБ генерации водорода, вследствие применения электрокаталитических матриц на основе восстановленного оксида графена (ВОГ). Базовыми критериями процесса наводораживания металлов служили показатели энергоэффективности и стабильности процесса генерации водорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для создания электродов ЩЭВ были сформированы биметаллические наноконкомпозиты платина-никель (Pt-Ni) и палладий-никель (Pd-Ni). Прекурсорами для синтеза наночастиц служили водные растворы K_2PtCl_4 , $PdCl_2$ и $NiCl_2$ (Sigma-Aldrich, США). ПН толщиной 2 мм и средним диаметром пор менее 50 мкм использовался как основной носитель [22]. Мольное соотношение биметаллических частиц составляло 1:1 с массовой загрузкой палладия на катоде $m_s = 0.5 \text{ мг/см}^2$, и платины на аноде 0.8 мг/см^2 . Размеры биметаллических наночастиц палладий-никель и платина-никель составляли от 4 до 9 нм.

Для оценки степени деградации электродов под воздействием водорода в работе были исследованы в качестве носителей углеродная сажа XC-72 (Cabot, США), а также ВОГ, полученный по методике, представленной в работе [6].

Оценка энергоэффективности и стабильности генерации водорода проводилась на экспериментальной установке электролизера 600 Electrolyzer Test System (600 ETS) (Scribner Associates Inc., США), которая включает контроллер с потенциостатом, источник питания, системы подачи газовых реагентов, датчики температуры, расхода и содержания водорода и кислорода. Подключение контроллера к установке электролиза проводилось при помощи кабелей для электроположительного и электроотрицательного токов (I^+ , I^-), силовых кабелей напряжений (V^+ , V^-), а также вспомогательных проводов (B^+ , B^-) (рис. 1). Фиксация вольтамперограмм и тесты стабильности работы МЭБ проводились на двухэлектродной схеме (рис. 1).

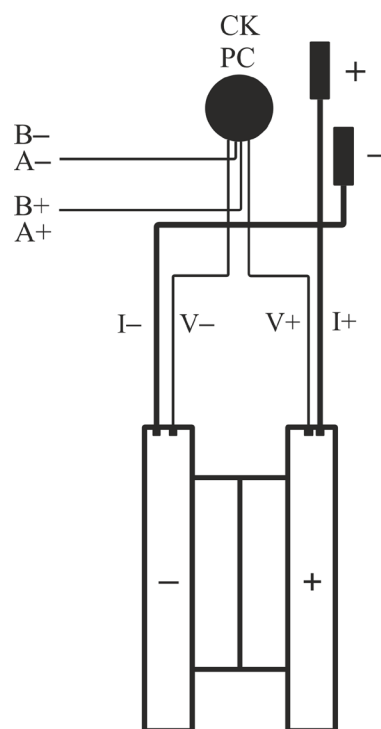


Рис. 1. Двухэлектродная схема подключения ячейки («+» – положительный электрод (анод), «-» – отрицательный электрод (катод), В – вспомогательный электрод, СК – силовой кабель).

Fig. 1. Two-electrode cell connection diagram:

(+), positive electrode (anode); (-), negative electrode (cathode); A, auxiliary electrode; and PC, power cable.

МЭБ является ключевой частью электролизной ячейки. МЭБ состоит из газодиффузионных биметаллических электродов на основе ПН размером $7 \times 7 \text{ см}$ с возможностью контроля температуры процесса от 25 до 80°C , а также из коммерческой анионообменной мембраны Sustainion® X37-50 (Fuel Cell Store, США), помещенной между материалом анода и катода [14]. Стабильность работы МЭБ в процессе электролиза воды проверялась при плотностях тока от 0.05 до 0.6 А/см^2 в течение 180 ч. Рабочее напряжение варьировалось в диапазоне от 1.3 до 3 В.

Для разработки электролизеров предусмотрены два варианта конструкции МЭБ – стандартный и с «нулевым зазором» [19, 21]. К минусам второго типа МЭБ относится необходимость удаления водорода и кислорода от электродов. В настоящей работе был выбран стандартный вариант (рис. 2) конструкции из-за простоты сборки и малой деградации электролита. Благодаря электродным матрицам на основе ПН с развитой системой пор и углеродным материалам в составе газодиффузионного слоя обеспечивался газоотвод продуктов реакции.

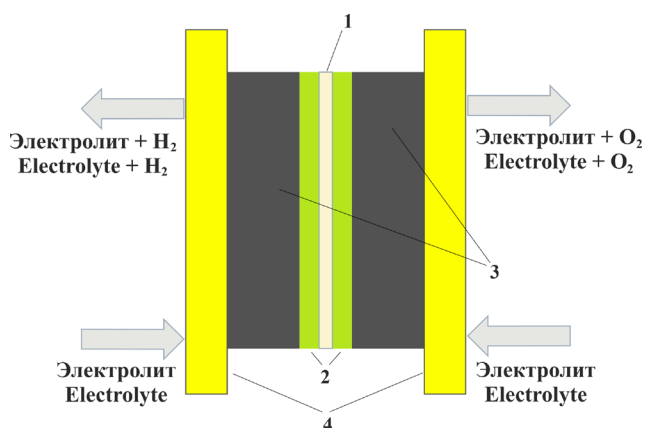


Рис. 2. Схема мембранно-электродного блока (МЭБ):
1 – анионообменная мембрана, 2 – газодиффузионные слои,
3 – электроды на основе пористого никеля (ПН),
4 – биполярные пластины.

Fig. 2. Scheme of membrane electrode assembly (MEA):
(1) anion exchange membrane, (2) gas diffusion layers,
(3) electrodes based on porous nickel (PN),
and (4) bipolar plates.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проведено исследование влияния локализации электрокатализаторов на процесс наводороживания конструкционных функциональных материалов МЭБ при генерации водорода. Рассмотрено три варианта МЭБ локализации биметаллических нанокатализаторов при катодном выделении водорода. Три варианта отличаются типом матрицы-подложки, на которой располагаются электрокатализаторы, т.е. фиксацией места выделения водорода и местом контакта с конструкционным материалом. В качестве матриц-подложек служили: ПН (материал электродов), сажа – стандартный компонент газодиффузионного слоя, ВОГ – впервые предлагаемый компонент газодиффузионного слоя для изучения процесса наводороживания.

Вариант 1: матрица-подложка – ПН, биметаллический нанокатализатор Pd–Ni с массовой загрузкой металлов $m_s = 0.5 \text{ мг/см}^2$.

Вариант 2: матрица-подложка – сажа XC-72, биметаллический нанокатализатор Pd–Ni с массовой загрузкой металлов $m_s = 0.5 \text{ мг/см}^2$.

Вариант 3: матрица-подложка – ВОГ, биметаллический нанокатализатор Pd–Ni с массовой загрузкой металлов $m_s = 0.5 \text{ мг/см}^2$.

Показателем эффективной работы МЭБ является величина удельного энергопотребления процесса ЩЭВ (W , кВт·ч/м³ H₂), которая определяется отношением мощности процесса электролиза (P , кВт) к единице объема генерируемого водорода

$$P = I \times U_n, \quad (4)$$

где I – сила тока в МЭБ, А, U_n – величина номинального напряжения процесса электролиза, В.

При прохождении через МЭБ электрического тока потенциал энергопотребления электродов сдвигается вследствие дополнительного потребления энергии, которое происходит в результате компенсации замедленного переноса электрических зарядов и разрушения конструкционных металлов в процессе генерации водорода. С увеличением плотности тока напряжение растет и энергозатраты электролиза увеличиваются. Изменение потенциала электрода, вызванное протеканием через систему электрического тока, относительно его величины в отсутствие тока определяется перенапряжением:

$$\eta = U_j - U_0, \quad (5)$$

где U_j – напряжение при протекании электрического тока, U_0 – напряжение в отсутствие электрического тока. Перенапряжение (η) выделения водорода можно рассчитать по уравнению Тафеля:

$$\eta = b \cdot (\lg j - \lg j_0), \quad (6)$$

где j – рабочая плотность тока, А/см²; j_0 – плотность тока обмена, А/см²; b – константа, зависящая от температуры, В.

Рис. 3 демонстрирует экспериментальные зависимости величины перенапряжения водорода от плотности тока трех вариантов МЭБ с различной локализацией выделения водорода для электродов на основе ВОГ по сравнению с образцами на основе сажи и ПН при температуре $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; электролит 7М КОН. Результаты, демонстрирующие уменьшение величин перенапряжения катодного выделения водорода, обычно принято трактовать как увеличение плотности токов обмена j_0 (6).

Для оценки стабильности генерации водорода проводились испытания вышеперечисленных трех вариантов МЭБ в течение 180 ч при температурах 60 и 80 $^\circ\text{C}$ и плотностях тока до 600 мА/см². На рис.4 представлены зависимости рабочего напряжения трех вариантов МЭБ от времени при температуре 80 $^\circ\text{C}$ и плотности тока 600 мА/см².

На первой стадии ресурсных испытаний (до 15–20 ч) значения напряжения во всех МЭБ отвечали одинаковому содержанию электрокатализатора Pd–Ni и отличались незначительно. Однако на следующей стадии генерации водорода напряжение на МЭБ с матрицей-подложкой на основе ПН (вариант 1) существенно возросло

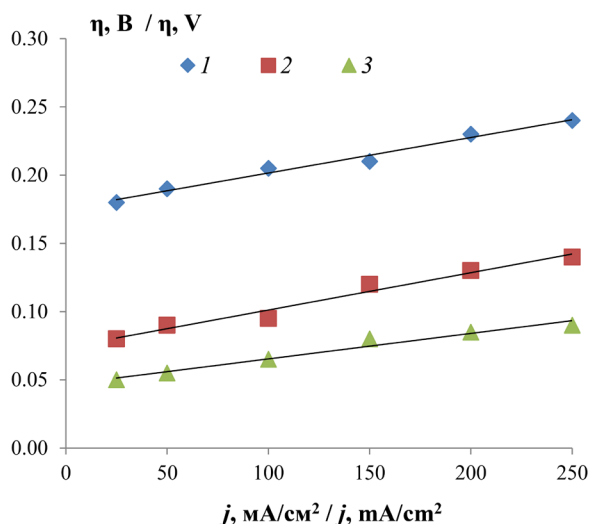


Рис. 3. Поляризационные кривые катодного выделения водорода для трех вариантов МЭБ:
1 – ПН; 2 – сажа XC-72; 3 – ВОГ.

Fig. 3. Polarization curves of cathodic hydrogen evolution for three variants of MEA: (1) PN, (2) XC-72 carbon black, and (3) reduced graphene oxide (rGO).

относительно углеродных вариантов (2 и 3) матриц-подложек. В то же время, после 15 ч испытаний минимальное напряжение наблюдалось для варианта 3 МЭБ с матрицей-подложкой на основе ВОГ. Подобная тенденция сохранялась в течение всего периода ресурсных испытаний.

К основным недостаткам промышленных генераторов водорода следует отнести: во-первых, высокое удельное энергопотребление (более 4 кВт·ч на генерацию 1 м³ H₂ при продолжительном ресурсе работы и повышенных температурах); во-вторых, повышенное содержание платиновых металлов (более 1–2 мг/см²). В табл. 1 представлены величины удельного энергопотребления для трех вариантов нанокompозитных МЭБ генерации водорода при плотностях тока 500 и 600 мА/см² и температурах 60 и 80 °С.

В таблице представлены данные удельного энергопотребления для трех вариантов нанокompозитных МЭБ при плотностях тока 500 и 600 мА/см²,

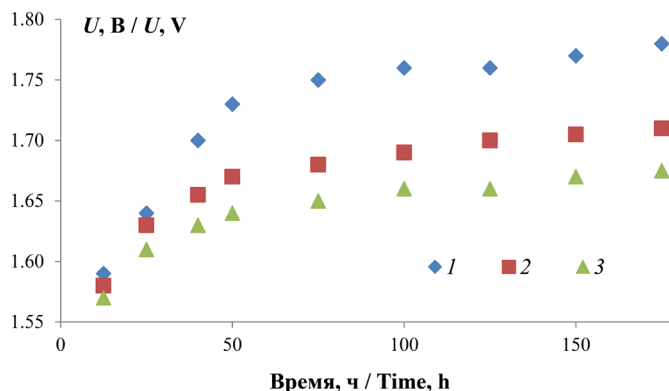


Рис. 4. Зависимость напряжения вариантов МЭБ от времени работы щелочного электролиза воды (ЩЭВ) при плотности тока 600 мА/см² (температура 80 °С):
1 – ПН; 2 – сажа XC-72; 3 – ВОГ.

Fig. 4. Dependence of the voltage in three variants of MEA on the operating time of the alkaline water electrolyzer (AWE) at a current density of 600 mA/cm² and a temperature of 80 °C: (1) PN, (2) XC-72 carbon black, and (3) rGO.

температурах 60 и 80 °С и ресурсе работы до 180 ч. Эти результаты соответствуют процессу генерации водорода высокой степени чистоты с максимальной производительностью по водороду более 14·10⁻³ м³/ч. При повышении температуры процесса генерации водорода более 90 °С и увеличении плотности тока выше 700 мА/см² наблюдается интенсивная агломерация биметаллических наночастиц Pt–Ni и Pd–Ni в первые 30–40 ч ресурсных испытаний. Полученные результаты энергоэффективности МЭБ генерации водорода с углеродными нанокompозитными электродами превосходят характеристики коммерческих электролизеров генерации водорода и находятся на уровне перспективных современных опытно-конструкторских установок [4, 6, 12, 13].

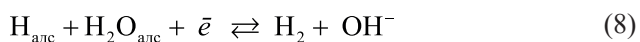
Вариант МЭБ, сконструированный на основе ВОГ, продемонстрировал наилучшие результаты энергоэффективности и стабильности генерации водорода, особенно по сравнению с ПН. Однако

Таблица. Удельное энергопотребление электролизных ячеек в расчете на 1 м³ H₂ (давление 1 бар) при различных плотностях тока

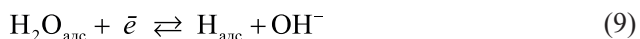
Table. Specific energy consumption of electrolysis cells per 1 m³ of H₂ (pressure 1 bar) at different current densities

t, °C	Удельное энергопотребление в расчете на 1 м³ H ₂ , кВт·ч/м³ H ₂ Specific energy consumption per 1 m³ of H ₂ , kW·h/m³ of H ₂					
	j = 500 мА/см² j = 500 mA/cm²			j = 600 мА/см² j = 600 mA/cm²		
	1	2	3	1	2	3
80	4.01	4.05	4.10	4.06	4.08	4.13
60	3.98	4.18	4.24	4.14	4.21	4.28

возникает вопрос о причинах такого эффекта и влияния структуры матрицы-подложки на повышение скорости образования водорода в реакции катодного выделения. Данная реакция представляет собой сложный многостадийный процесс, необходимый для решения проблем энергосбережения и создания антикоррозионных покрытий. Для основной части металлов скорость реакции образования водорода обуславливается скоростью разряда ионов водорода, а удаление адсорбированного водорода происходит по реакции Гейровского – механизму электрохимической десорбции (7, 8):



Учитывая зависимость энергии связи адсорбированного водорода с поверхностью металла, от перенапряжения на электроде, катодное выделение водорода может протекать и по другим механизмам (9, 10):



Соответственно, реакция электрохимической десорбции так же может представлять собой лимитирующую стадию процесса.

На платиновых катализаторах при низких перенапряжениях лимитирующей стадией процесса является рекомбинация атомов водорода [27]. В связи со значительной неоднородностью поверхности электрода, реакция может протекать по различным механизмам, что оказывает значительное влияние на форму поляризационных кривых. Это подтверждает наличие избыточной поверхностной концентрации водорода на поляризационной

стороне, вызванной лимитирующей стадией удаления водорода и проникновения водорода через металл.

При анализе причин уменьшения показателей энергоэффективности и стабильности генерации водорода необходимо учитывать насыщение водородом конструкционных материалов МЭБ. Насыщение металлов водородом происходит за счет процесса диссоциации на поверхности носителя. В аналогичных случаях насыщение металлов вызвано проникновением в них атомов водорода в результате коррозионных реакций, либо при катодной поляризации. Металлы теряют свои физико-химические свойства, что вызывает деградацию функциональных материалов МЭБ. Необходимы меры, предотвращающие образование активных форм водорода и обеспечивающие эффективный газоотвод генерируемого водорода от электрокатализаторов. В настоящей работе в качестве материала, нивелирующего указанные деградационные процессы, предложен ВОГ. Модель структуры невосстановленного оксида графена, представлена на рис. 5. На рис. 6 представлена микрофотография матрицы-подложки ВОГ с наночастицами Pd–Ni.

При генерации водорода происходит восстановление исходного оксида графена до ВОГ, нивелирующее образование активных форм водорода (атомов, радикалов), предотвращающее наводороживание активной поверхности металлов (7). Эффективность отвода генерируемого водорода от электрокатализаторов и никелевых электродов обеспечивается как за счет высокой объемной плотности содержания водорода в послойной структуре ВОГ (рис. 6), так и в пористой структуре индивидуальных слоев графена. Кроме того, получение водорода в процессе щелочного электролиза водных растворов осуществляется при повышенных температурах (60–80 °С), что приводит к десорбции водорода за счет термофлуктуационных колебаний и гидродинамической деформации слоев графена [28, 29]. Интенсификация удаления молекулярного водорода из зоны электрокаталитического процесса увеличивает скорость

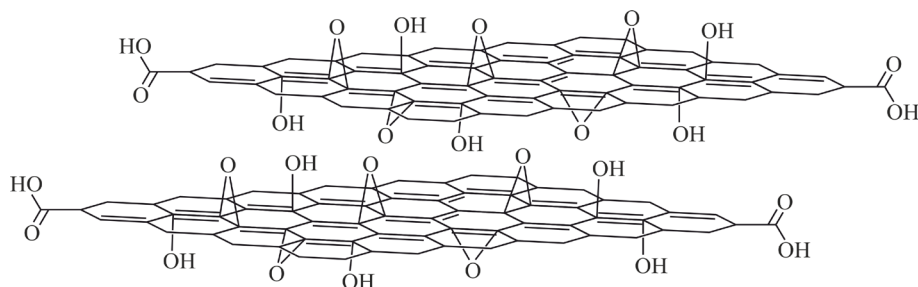


Рис. 5. Модель оксида графена.
Fig. 5. Model of graphene oxide.

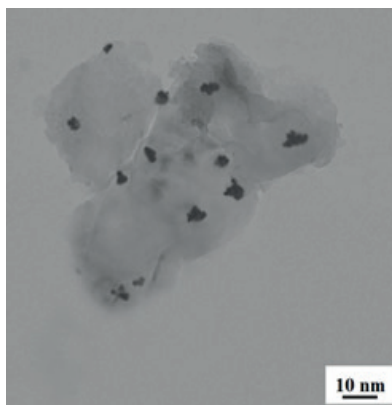


Рис. 6. Микрофотография матрицы-подложки ВОГ с наночастицами Pd–Ni.

Fig. 6. Micrograph of the rGO support matrix with Pd–Ni nanoparticles.

лимитирующей стадии рекомбинации на металлах платиновой группы (платина, палладий) адсорбированных атомов водорода [27] и снижает наводораживание металлических конструктивных материалов МЭБ активными формами водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование возможности предотвращения наводораживания функциональных конструктивных металлов наноструктурированных МЭБ генерации водорода. Критериями процесса наводораживания металлов служили показатели энергоэффективности и стабильности процесса генерации водорода. Впервые результаты ресурсных испытаний с использованием электрокаталитических матриц на основе ВОГ продемонстрировали стабильность и высокую электрокаталитическую активность функциональных нанокompозитных электродов при повышенных температурах (до 80 °С) и плотностях тока (более 600 мА/см²). Величины удельного энергопотребления и рабочие характеристики разработанных прототипов установок ЦЭВ с нанокompозитными электродами

на основе ВОГ, нивелирующие наводораживание и деградацию функциональных материалов свидетельствуют о перспективности конструирования генераторов водорода с высокой энергоэффективностью.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Государственного задания Российской Федерации № FSFZ-2023-0003.

Acknowledgments

The work was carried out using the equipment of the RTU MIREA Central Research Center. The work was financially supported by the grant of the State Task of the Russian Federation № FSFZ-2023-0003.

Вклад авторов

М.В. Лебедева – планирование и проведение экспериментов, составление методик;

А.В. Рагуткин – формулировка научной концепции, целей и задач работы, обработка и интерпретация результатов экспериментов;

И.М. Сидоров – анализ экспериментальных данных;

Н.А. Яштулов – написание рукописи и руководство научной группой.

Authors' contributions

M.V. Lebedeva – planning and conducting experiments, drawing up methods;

A.V. Ragutkin – formulation of the scientific concept, goals and objectives of the work, processing and interpretation of experimental results;

I.M. Sidorov – analysis of experimental data;

N.A. Yashtulov – writing the manuscript and leading a scientific group.

Прозрачность финансовой деятельности

Никто из авторов не имеет финансовой заинтересованности в представленных материалах или методах. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Financial disclosure

No author has a financial or property interest in any material or method mentioned. The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Burton N.A., Padilla R.V., Rose A., Habibullah H. Increasing the efficiency of hydrogen production from solar powered water electrolysis. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2021;135:110255. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110255>
2. Антропов А.П., Рагуткин А.В., Лебедева М.В., Яштулов Н.А. Нанокompозитные микромощные альтернативные источники энергии для электронной техники. *Теплоэнергетика.* 2021;68(1):21–29. <https://doi.org/10.1134/S0040363621010100>

[Antropov A.P., Ragutkin A.V., Lebedeva M.V., Yashtulov N.A. Nanocomposite micro-power alternative power energy sources for electronic technology. *Therm. Eng.* 2021;68(1):17–24. <https://doi.org/10.1134/S0040601521010109>]

[Original Russian Text: Antropov A.P., Ragutkin A.V., Lebedeva M.V., Yashtulov N.A. Nanocomposite micro-power alternative power energy sources for electronic technology. *Теплоэнергетика.* 2021;68(1):21–29 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0040363621010100>]

3. Zeng K., Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2010;36(3):307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>

4. Haverkort J.W., Rajaei H. Electro-osmotic flow and the limiting current in alkaline water electrolysis. *J. Power Sources Adv.* 2020;6:100034. <https://doi.org/10.1016/j.powera.2020.100034>
5. Smirnov S.E., Yashtulov N.A., Putsylov I.A., Smirnov S.S., Lebedeva M.V. Polysulfone Copolymer as Polymer Electrolyte for Alkaline Fuel Cell and Li-Ion Battery Applications. *J. Eng. Appl. Sci.* 2019;14(9):2928–2935. <https://doi.org/10.36478/jeasci.2019.2928.2935>
6. Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Patrikeev L.N., Zaitcev N.K. New polymer-graphene nanocomposite electrodes with platinum-palladium nanoparticles for chemical power sources. *EXPRESS Polym. Lett.* 2019;13(8):739–748. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.62>
7. Яштулов Н.А., Лебедева М.В. Водородная энергетика возобновляемых источников тока. *Russian Technological Journal.* 2017;5(3):58–73. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2017-5-3-58-73>
[Yashtulov N.A., Lebedeva M.V. Hydrogen energy renewable current sources. *Russ. Technol. J.* 2017;5(3):58–73 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2017-5-3-58-73>]
8. Спиридонов Н.В., Ивашко В.С., Кудина А.В., Кураш В.В. Наводороживание и разрушение структуры стальных деталей машин и механизмов в водородсодержащих средах. *Наука и техника.* 2014;(2):72–77.
[Spiridonov N.V., Ivashko V.S., Kudina A.V., Kurash V.V. Hydrogen absorption and structure destruction of machinery and mechanism steel parts in hydrogen-containing medium. *Nauka i tekhnika = Science & Technique.* 2014;(2):72–77 (in Russ.).]
9. Delvaux A., Lumbeeck G., Idrissi H., Proost J. Effect of microstructure and internal stress on hydrogen absorption into Ni thin film electrodes during alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta.* 2020;340:135970. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135970>
10. Jiang X.G., Zhang Y.P., Song C., Xie Y.C., Liu T.K., Deng C.M., Zhang N.N. Performance of nickel electrode for alkaline water electrolysis prepared by high pressure cold spray. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020;45(58):33007–33015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.022>
11. Mayerhöfer B., McLaughlin D., Böhm T., Hegelheimer M., Seeberger D., Thiele S. Bipolar Membrane Electrode Assemblies for Water Electrolysis. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020;3(10):9635–9644. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01127>
12. Liu Z., Sajjad S.D., Gao Y., Yang H., Kaczur J.J., Masel R.I. The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017;42(50):29661–29665. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.050>
13. López-Fernández E., Gil-Rostra J., Espinós J.P., González-Elípe A.R., de Lucas Consuegra A., Yubero F. Chemistry and Electrocatalytic Activity of Nanostructured Nickel Electrodes for Water Electrolysis. *ACS Catal.* 2020;10(11):6159–6170. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00856>
14. Koj M., Qian J., Turek T. Novel alkaline water electrolysis with nickel-iron gas diffusion electrode for oxygen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019;44(57):29862–29875. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.122>
15. Le Formal F., Yerly L., Potapova Mensi E., Da Costa X.P., Boudoire F., Guijarro N., Spodaryk M., Züttel A., Sivula K. Influence of Composition on Performance in Metallic Iron–Nickel–Cobalt Ternary Anodes for Alkaline Water Electrolysis. *ACS Catal.* 2020;10(20):12139–12147. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03523>
16. Rauscher T., Bernäcker C.I., Mühle U., Kieback B., Röntzsch L. The effect of Fe as constituent in Ni-base alloys on the oxygen evolution reaction in alkaline solutions at high current densities. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019;44(13):6392–6402. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.182>
17. Яштулов Н.А., Рагуткин А.В., Лебедева М.В., Смирнов С.С. Функциональные характеристики электродов на основе пористого кремния для микромошных источников тока. *Цветные металлы.* 2017;(5):58–63. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.05.09>
[Yashtulov N.A., Ragutkin A.V., Lebedeva M.V., Smirnov S.S. Functional characteristics of electrode materials based on porous silicon for micro-power current sources. *Tsvetnye Metally.* 2017;(5):58–63 (in Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.05.09>]
18. Wang S., Zou X., Lu Y., Rao S., Xie X., Pang Z. Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018;43(33):15673–15686. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.188>
19. Kraglund M.R., Aili D., Jankova K., Christensen E., Li Q., Jensen J.O. Zero-gap alkaline water electrolysis using ion-solvating polymer electrolyte membranes at reduced KOH concentrations. *J. Electrochem. Soc.* 2016;163(11):F3125. <https://doi.org/10.1149/2.016161jes>
20. Sulka G.D., Brzozka A., Liu L. Fabrication of diameter-modulated and ultrathin porous nanowires in anodic aluminum oxide templates. *Electrochimica Acta.* 2011;56(14):4972–4979. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.126>
21. Антропов А.П., Зайцев Н.К., Рябков Е.Д., Яштулов Н.А., Мудракова П.Н. Химико-технологический подход к созданию нановорсистых (ультрадисперсных) каталитически активных материалов. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(2):105–112. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-105-112>
[Antropov A.P., Zaitsev N.K., Ryabkov E.D., Yashtulov N.A., Mudrakova P.N. Manufacturing of nanopillar (ultra-dispersed) catalytically active materials through chemical engineering. *Tonk. Khim. Technol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(2):105–112 <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-105-112>]
22. Лебедева М.В., Антропов А.П., Рагуткин А.В., Зайцев Н.К., Яштулов Н.А. Разработка электродных наноматериалов для щелочного электролиза воды. *Теор. основы хим. технологии.* 2021;55(5):642–651. <https://doi.org/10.31857/S0040357121050079>
[Lebedeva M.V., Antropov A.P., Ragutkin A.V., Zaitsev N.K., Yashtulov N.A. Development of electrode nanomaterials for alkaline water electrolysis. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021;55(5):952–961. <https://doi.org/10.1134/S0040579521050262>]
23. [Original Russian Text: Lebedeva M.V., Antropov A.P., Ragutkin A.V., Zaitsev N.K., Yashtulov N.A. Development of electrode nanomaterials for alkaline water electrolysis. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii.* 2021;55(5):642–651 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0040357121050079>]
23. Ставровский М.Е., Сидоров М.И., Албагачиев А.Ю., Рагуткин А.В., Лукашев П.Е. О роли водорода в процессах разрушения материалов. М.: Эко-Пресс; 2020. 208 с. ISBN 978-5-6044018-7-3
[Stavrovskii M.E., Sidorov M.I., Albagachiev A.Yu., Ragutkin A.V., Lukashev P.E. O roli vodoroda v protsessakh razrusheniya materialov (On the Role of Hydrogen in the Processes of Destruction of Materials). Moscow: Eko-Press; 2020. 208 p. (in Russ.). ISBN 978-5-6044018-7-3]

24. Лукашев Е.А., Ставровский М.Е., Сидоров М.И., Емельянов С.Г., Посеренин С.П. Модель топочимической кинетики взаимодействия материалов. *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2016;2(19):9–20.

[Lukashev E.A., Stavrovskii M.E., Sidorov M.I., Emelyanov S.G., Poserenin S.P. Model of topochemical kinetics of interaction of materials. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2016;2(19):9–20 (in Russ.).]

25. Vagin A.V., Sidorov M.I., Albagachiev A.Y., Stavrovskii M.E. Improving the life of artillery systems. *Russ. Engin. Res.* 2017;37(3):211–217. <https://doi.org/10.3103/S1068798X17030212>

26. Лебедева М.В., Антропов А.П., Рагуткин А.В., Яштулов Н.А. Платиновые нанoeлектрокатализаторы для водородно-воздушных источников энергии. *Computational Nanotechnology*. 2020;7(1):26–29. <https://doi.org/10.33693/2313-223X-2020-7-1-26-29>

[Lebedeva M.V., Antropov A.P., Ragutkin A.V., Yashutlov N.A. Platinum nanoelectrocatalysts for hydrogen-air energy sources. *Computational Nanotechnology*. 2020;7(1):26–29 (in Russ.). <https://doi.org/10.33693/2313-223X-2020-7-1-26-29>]

27. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. СПб.: Лань; 2015. 672 с. ISBN 978-5-8114-1878-7

[Damaskin B.B., Petri O.A., Cirlina G.A. *Elektrokhimiya* (Electrochemistry). St. Petersburg: Lan; 2015. 672 p. (in Russ.). ISBN 978-5-8114-1878-7]

28. Krylova K.A., Baimova J.A., Mulyukov R.R. Effect of deformation on dehydrogenation mechanisms of crumpled graphene: molecular dynamics simulation. *Lett. Mater.* 2019;9(1):81–85. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-81-85>

29. Chuah C.Y., Lee J., Bae T.-H. Graphene-based Membranes for H₂ Separation: Recent Progress and Future Perspective. *Membranes*. 2020;10(11):336. <https://doi.org/10.3390/membranes10110336>

Об авторах:

Лебедева Марина Владимировна, 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: lebedevamv2030@gmail.com. Scopus ID 57197593059, Research ID P-3661-2017, SPIN-код РИНЦ 1146-0867, <https://orcid.org/0000-0003-0637-1745>

Рагуткин Александр Викторович, к.т.н., проректор по инновационному развитию ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: ragutkin@mirea.ru. Scopus ID 56871217700, SPIN-код РИНЦ 7531-7376, <https://orcid.org/0000-0001-8256-1941>

Сидоров Иван Михайлович, к.т.н., начальник отдела разработки ИТ-решений Инжинирингового центра мобильных решений, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: sidorov@mirea.ru. SPIN-код РИНЦ 6774-8834

Яштулов Николай Андреевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноразмерных систем и поверхностных явлений им. С.С. Воюцкого Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: yashtulovna@mail.ru. Scopus ID 6507694451, Research ID U-8825-2017, SPIN-код РИНЦ 3919-5844, <https://orcid.org/0000-0002-7709-4186>

About the authors:

Marina V. Lebedeva, Cand. Sci. (Eng.), 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: lebedevamv2030@gmail.com. Scopus ID 57197593059, Research ID P-3661-2017, RSCI SPIN-code 1146-0867, <https://orcid.org/0000-0003-0637-1745>

Alexander V. Ragutkin, Cand. Sci. (Eng.), Vice-Rector for Innovative Development, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: ragutkin@mirea.ru. Scopus ID 56871217700, RSCI SPIN-code 7531-7376, <https://orcid.org/0000-0001-8256-1941>

Ivan M. Sidorov, Cand. Sci. (Eng.), Head of the IT Solutions Development Department of the Mobile Solutions Engineering Center, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: sidorov@mirea.ru. RSCI SPIN-code 6774-8834

Nikolay A. Yashtulov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the S.S. Voyutsky Department of Nanoscale Systems and Surface Phenomena, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: yashtulovna@mail.ru. Scopus ID 6507694451, Research ID U-8825-2017, RSCI SPIN code 3919-5844, <https://orcid.org/0000-0002-7709-4186>

Поступила: 24.04.2023; получена после доработки: 10.05.2023; принята к опубликованию: 05.10.2023.
The article was submitted: April 24, 2023; approved after reviewing: May 10, 2023; accepted for publication: October 05, 2023.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

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

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-471-481>



УДК 544.7

RESEARCH ARTICLE

Emergent properties of magnetic ions and nanoparticles in micellar solutions of surfactants: Use in fine technologies¹

Yuri A. Mirgorod[✉], Nikolay A. Borsch, Anastasia M. Storozhenko, Liliya S. Ageeva

Southwest State University, Kursk, 305040 Russia

[✉]Corresponding author, e-mail: yu_mirgorod@mail.ru

Abstract

Objectives. To establish expected emergent (unexpected) properties of magnetic materials when obtained in aqueous micellar solutions of surfactants (aqueous quantum materials), and their use in fine technologies.

Methods. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles in aqueous micellar solutions of surfactants of various nature. Characterization of magnetic solutions and nanoparticles by magnetic measurements, spectroscopy, diffractometry, small-angle X-ray diffraction, scanning probe microscopy, and others.

Results. The term “water quantum material” refers to materials (micellar solutions) whose properties are mainly determined by the nuclear quantum effect on macroscopic scales (emergent property). Micellar solutions exhibit phenomena and functionality not always consistent with the classical theory of micellization. The article presents in detail the experimental results that suggest the manifestation of the emergent properties of magnetic materials obtained in aqueous micellar solutions of surfactants. In particular, Gd³⁺ ions in an aqueous micellar solution of sodium dodecyl sulfate exhibit paramagnetic properties, possibly indicating their random arrangement in solution contrary to the classical theory of micellization with an ordered adsorption layer on micelles. Hybrid Pt–Gd nanoparticles are formed in a quantum material

¹ This is the revised and translated from Russian into English language variant of the original article published in *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. Russian Text © The Authors, 2022. For citation: Mirgorod Yu.A., Borsch N.A., Storozhenko A.M., Ageeva L.A. Emergent Properties of Magnetic Ions and Nanoparticles in Micellar Solutions of Surfactants. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2022;12(4):222–238 (in Russ.).

with cetylpyridinium chloride as a matrix, although Gd^{3+} ions must be repelled by CP^+ ions on micelles. Nanosized powders of cobalt ferrite and nickel ferrite obtained in a micellar solution of sodium dodecyl sulfate have superparamagnetic properties, although the presence of their precursor ions in the adsorption layer in classical micelles should lead to ferromagnetic properties.

Conclusions. The synthesis of nanoparticles in a quantum material opens up the possibility of reducing ions of different signs in one stage during the processing of metallurgy waste, in order to obtain nanoparticles of various metals and their composites. Magnetic nanoparticles obtained in a quantum surfactant material self-assemble on various substrates, enabling the creation of materials whose residual magnetization and coercive field can be controlled at room temperatures.

Keywords: magnetic nanoparticles, nuclear quantum effects, water quantum materials, emergent properties, metallurgy waste processing

For citation: Mirgorod Yu.A., Borsch N.A., Storozhenko A.M., Ageeva L.S. Emergent properties of magnetic ions and nanoparticles in micellar solutions of surfactants: Use in fine technologies. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(5):471–481. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-471-481>

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Эмерджентные свойства магнитных ионов и наночастиц в мицеллярных растворах ПАВ: Использование для тонких технологий

Ю.А. Миргород[✉], Н.А. Борщ, А.М. Стороженко, Л.С. Агеева

Юго-Западный государственный университет, Курск, 305040 Россия

[✉]Автор для переписки, e-mail: yu_mirgorod@mail.ru

Аннотация

Цели. Выявить предполагаемые эмерджентные (неожиданные) свойства магнитных материалов при их получении в водных мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) (водных квантовых материалах), которые можно использовать для тонких технологий.

Методы. Химический синтез магнитных наночастиц в водных мицеллярных растворах ПАВ различной природы; характеристика магнитных растворов и наночастиц методами магнитных измерений, спектроскопии, дифрактометрии, малоугловой рентгеновской дифракции, сканирующей зондовой микроскопии и другими.

Результаты. Термин «водный квантовый материал» относится к материалам (мицеллярным растворам), свойства которых в основном определяются ядерным квантовым эффектом в макроскопических масштабах (эмерджентное свойство). Мицеллярные растворы демонстрируют явления и функциональные возможности, не всегда соотносимые с классической теорией мицеллообразования. В статье подробно представлены экспериментальные результаты, которые позволяют предположить проявление

эмерджентных свойств магнитных материалов, получаемых в водных мицеллярных растворах ПАВ. В частности, ионы гадолиния Gd^{3+} в водно-мицеллярном растворе додецилсульфата натрия проявляют парамагнитные свойства, что, возможно, указывает на их беспорядочное расположение в растворе вопреки классической теории мицеллообразования с адсорбционным упорядоченным слоем на мицеллах. Гибридные наночастицы $Gd-Pt$ образуются в квантовом материале с хлоридом цетилпиридиния в качестве матрицы, хотя ионы Gd^{3+} должны отталкиваться ионами цетилпиридиния ЦП⁺ на мицеллах. Наноразмерные порошки феррита кобальта и феррита никеля, получаемые в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия, обладают суперпарамагнитными свойствами, хотя присутствие их прекурсорных ионов в адсорбционном слое в классических мицеллах должно было бы привести к ферромагнитным свойствам.

Выводы. Синтез наночастиц в квантовом материале открывает возможность восстановления ионов разных знаков за одну стадию при переработке отходов металлургии с целью получения наночастиц различных металлов и их композитов. Магнитные наночастицы, получаемые в квантовом материале ПАВ, самоорганизуются на различных подложках, что позволяет создавать материалы, остаточная намагниченность и коэрцитивное поле которых можно регулировать при комнатных температурах. Таким образом, показано, каким образом эмерджентные свойства квантовых материалов можно применять для тонких технологий.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, ядерный квантовый эффект, водные квантовые материалы, эмерджентные свойства, переработка отходов металлургии

For citation: Mirgorod Yu.A., Borsch N.A., Storozhenko A.M., Ageeva L.S. Emergent properties of magnetic ions and nanoparticles in micellar solutions of surfactants: Use in fine technologies. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(5):471–481. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-471-481>

INTRODUCTION

Ionic surfactants are often used to obtain magnetic nanoparticles. They play the role of matrices for the localization of d-block element ions [1–4]. According to classical theory, direct surfactant micelles in water have the structure of a hydrocarbon core with a double electric layer of ions [5]. The electrical double layer consists of an adsorption and a diffuse layer. The ions of the adsorption layer are densely packed and organized. The degree of ionization of micelles and the energy of Gibbs micelle formation can thus be established. The ions of the diffuse layer, on the contrary, are washed out by thermal energy. Based on such an organization of magnetic ions in the adsorption layer, a strong exchange interaction between them can be expected

with the manifestation of ferromagnetic properties. However, this is not observed [6]. Another emergent property is associated with the synthesis of metal nanoparticles from positive ions in micelles of cetylpyridinium chloride $C_{16}H_{33}C_5H_5NCl$ [7–9]. Gadolinium ions Gd^{3+} should not penetrate into the hydrocarbon core of a classical micelle, since they are repelled by the positive $C_{16}H_{33}C_5H_5N^+$ ions of the micelle. Therefore, the matrix or protective properties of micelles should not appear. However, these properties are used very successfully.

For more purposeful application, these and other contradictions or emergent properties require a more detailed study. This is especially important for *in vivo* use, where synergism and antagonism of drugs or magnetic probes with the quantum properties of a biological cell is possible [10–12].

We previously conducted similar studies with the same goal, but the mystery of the nature of this phenomenon did not allow us to explain the contradictions we observed. The time has come now to return to the causes of the magnetic properties of ions and nanoparticles obtained in the matrices of quantum materials.

Let us briefly dwell on the probable mechanism of this phenomenon. Solid quantum materials operate at low temperatures where quantum fluctuations are more pronounced. Solid quantum materials reveal completely new phenomena and functions in the Mott transition, high-temperature superconductivity, topological superconductivity, colossal magnetoresistance, and giant magnetoelectric effect [13].

The quantum properties of water have been the focus of intensive study, in order to understand the role of quantum phenomena in the properties of water. However, these studies are based on calculations of various water models and depend on the choice of parameters proposed by the researchers themselves. Therefore, the results are very inconsistent. Water does not have the properties of a quantum material. The quantum fluctuations in it need to be “woken up”.

The unravelling of the mystery of quantum phenomena in aqueous solutions was made possible by the fact that for the first time the presence of accompanying phenomena was shown. This consisted namely of an extended phase transition in an ensemble of small aqueous systems and micellization [14–17]. The micelle formation process and the accompanying liquid-liquid phase transition are two sides of the same coin. Strong fluctuations of the extensive properties of water (thermal fluctuations) appear in the area of formation of spherical micelles, due to the smallness of the ensemble of water (6–14 molecules), corresponding to the size of surfactant molecules. They, in turn, stimulate the manifestation of quantum fluctuations of water molecules and charges. Organized chaos or correlation of thermal and quantum fluctuations arises. Quantum fluctuations at a size of 0.2–0.3 nm with the duration of a picosecond form thermal fluctuations (cavities) for micelles with the capture of water molecules at a size of 4–6 nm with diffusion coefficients of the order of $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [17].

Magnetic ions and nanoparticles in micellar aqueous solutions are assumed to be present inside a quantum micelle or an organized chaos of water and surfactants. When attempting to measure electrical conductivity or electromotive force, the electromagnetic field of the device destroys quantum fluctuations and the micelle shows classical behavior. The reducing agent hydrazine hydrate does not affect the nuclear quantum effect. Such a theoretical explanation of the manifestation of

emergent properties is still debatable. Nevertheless, these properties can already be used for practical purposes.

In this article, as part of the discussion, we consider only the supposed emergent properties of magnetic materials when they are obtained in micellar surfactant solutions. The first part of the article discusses the magnetic properties of ions, then we will consider the features of self-organization and behavior of magnetic nanoparticles. In conclusion, we will show how a micellar surfactant solution can be used in a hybrid waste processing technology to obtain metal nanoparticles, metal oxides, and to create self-assemblies of magnetic nanoparticles.

MATERIALS AND METHODS

The main reagents used were cetylpyridinium chloride $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl}$ (CPC) (99%, *Sigma-Aldrich*, USA), sodium dodecyl sulfate (SDS) (99%, *Shostka Chemical Plant*, Russia), gadolinium acetate $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (chemically pure, *Vekton*, Russia), platinum hydrochloric acid $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, *SilverSalt*, Russia), hydrazine hydrate $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100%, *Clearysynth*, India), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (chemically pure, *Russian Vitriol Company*, Russia), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (chemically pure, *Fairsky Industrial Co.*, China) and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (chemically pure, *Fairsky Industrial Co.*, China) were used to obtain CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 nanoparticles. A mixture of toluene and isoamyl alcohol in a volume ratio of 4:1 (purified grade reagents from *Fluka*, Switzerland) was used as the organic phase in the process of flotation extraction.

For the synthesis of nanoparticles, an ultrasonic disperser UZDN-2 (*Techcenter*, Russia) was used. The diffraction patterns of the nanopowders were recorded on a DRON 3M X-ray diffractometer (*Burevestnik*, Russia) with a copper emitter. The size and shape of nanoparticles were determined using a JEOL JEM-1011 transmission electron microscope (TEM) (*JEOL*, Japan) at an accelerating voltage of 100 kV. The content of platinum in the Pt–Gd nanopowder was determined using a Kvant-Z atomic absorption spectrometer (*Kortek*, Russia) with an electrothermal atomizer (graphite furnace). Magnetic studies were carried out on magnetic balances by the ponderomotive method, as well as on the universal “Cryogenic high field measurement system” (CFMS, *Cryogenic*, United Kingdom). In addition to the usual measurements of the magnetic moment as a function of the magnetic field and temperature, we used the technique of measuring the magnetic susceptibility after cooling in zero (zero field cooling, ZFC) and low (field cooling, FC) magnetic

fields. The characteristic maximum on the ZFC branch at the blocking temperature was used to estimate the sizes, as well as the size distribution of nanoparticles. Topographic and elemental analyzes were performed on a Philips SEMS 515 scanning electron microscope (Philips, Netherlands) with an EDAX ECON IV microanalyzer. The photographs of the obtained powder particles were taken with an Olympus GX71 metallographic microscope (Olympus, Japan).

RESULTS AND DISCUSSION

Magnetic properties of Gd^{3+} obtained in a quantum material with sodium dodecylsulfate (SDS)

We tested the magnetic ordering of Gd^{3+} ions by adding gadolinium acetate $(CH_3COO^-)_3Gd^{3+}$ (GA) to SDS in the ratio (1:1, mol) [6]. Solutions of 0.05 M GA at 298 K had a magnetic susceptibility equal to $1.8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, i.e., they were diamagnetic. When GA was added to a solution of SDS (1:1), no precipitation was observed. The micellar solution of gadolinium dodecyl sulfate obtained in this way became paramagnetic with a magnetic susceptibility equal to $2.0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Table). If we assume that gadolinium dodecyl sulfate at such a concentration is soluble in an aqueous solution of GA, then without the action of a magnetic field, the Gd^{3+} ions, and, consequently, Na^+ ions in solutions with spherical micelles, are completely randomly oriented. They do not have the structure of the adsorption layer of a classical micelle. The paramagnetic properties of such solutions are preserved in the temperature range of 275–315 K.

On the other hand, if the Gd^{3+} ions are built into an order characteristic of a lamellar micelle (liquid crystal) (Fig. 1), as in the GA–water–undecane system, the Gd^{3+} ion has ferromagnetic properties.

When the aqueous solution of GA is saturated with *n*-undecane, the temperature dependencies

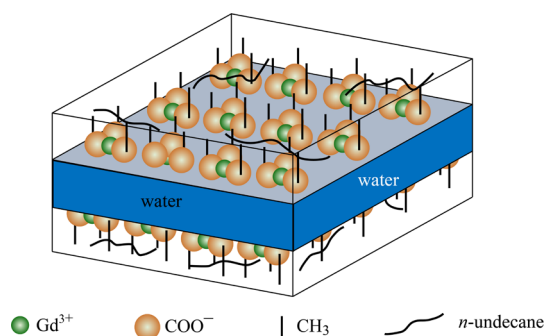


Fig. 1. Lamellar micelle (liquid crystal) in the GA–water–*n*-undecane system.

of the specific inverse magnetic susceptibility $\chi^{-1}(T)$ indicate the appearance of magnetic ordering of another type. The projection of the function $\chi^{-1}(T)$ on the abscissa axis is positive. This indicates that the ferromagnetic order is typical for metallic gadolinium. Figure 2 shows the temperature dependence of the specific inverse magnetic susceptibility for liquid crystals of the GA (0.1 M)–water–*n*-undecane system. In this case, the approximate linear function is:

$$\chi^{-1}(T) = 2.5 \cdot 10^5 T - 2.5 \cdot 10^7.$$

When comparing the magnetic properties of Gd^{3+} ions in a quantum material and with organized ions of liquid crystal, we can conclude that they are different. Using the classical theory of the formation micelles in water, they possess the structure of a hydrocarbon core with a double electric layer of ions. The double electrical layer consists of an adsorption layer and a diffuse layer. The ions of the adsorption layer are dense and organized. Based on such an organization of magnetic ions in the adsorption layer, we can rightly expect a strong exchange interaction between them with the manifestation of ferromagnetic properties. However, we observed the paramagnetic properties of gadolinium ions with random motion in solution.

Table. Specific magnetic susceptibility of GA aqueous solutions without micelles and with SDS spherical micelles at 298 K

Aqueous solutions	GA concentration, [M]	$\chi \cdot 10^{-7}$, [m^3/kg]
GA	0.0005	–6.0
GA	0.005	–4.0
GA	0.05	–1.8
GA + SDS (1:1)	0.0005	–4.0
GA + SDS (1:1)	0.005	–2.1
GA + SDS (1:1)	0.05	2.0

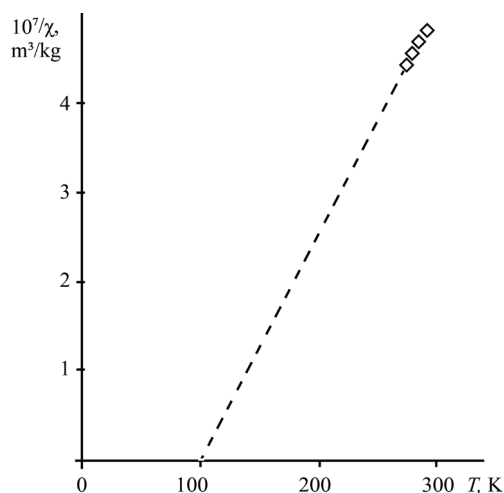


Fig. 2. Inverse magnetic susceptibility vs temperature for the lamellar micelle of the GA (0.1 M)–water–*n*-undecane system.

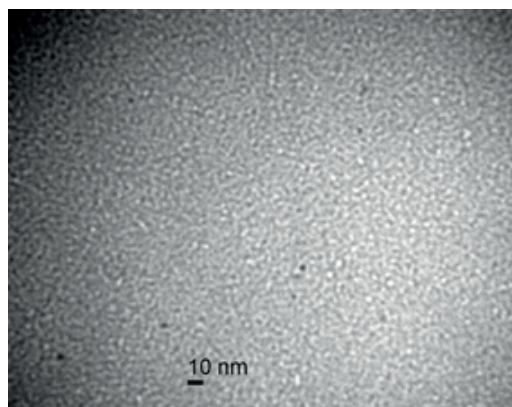
Magnetic properties of Pt–Gd nanoparticles obtained in a quantum material with cetylpyridinium chloride (CPC)

For the synthesis of hybrid nanoparticles, we chose $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ and $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ with CPC concentration of 0.0293 M. This is greater than critical micelle concentration (CMC) = 0.002 M [18]. We passed nitrogen through the mixture of dissolved substances, in order to remove dissolved oxygen, followed by stirring. A yellow solution was obtained, the color of which is due to the interaction of the cetylpyridinium⁺ ion with $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. The ions in micellar solution and alkaline medium were reduced with hydrazine hydrate. After reduction, a dispersion with dark brown nanoparticles was obtained, represented by the TEM image in the middle (Fig. 3a) and along the edges of the dried suspension (Fig. 3b).

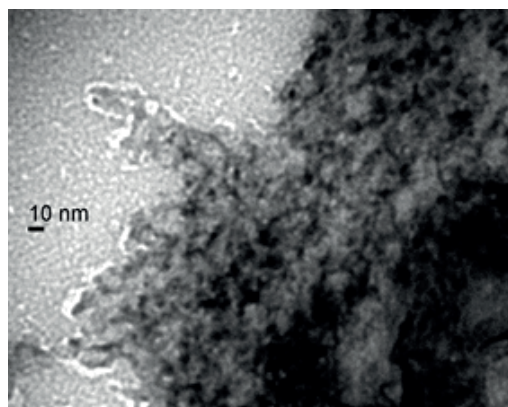
The content of Pt in the washed dry nanoparticles corresponded to the complete reduction of ions, 2.4 wt % Pt. The 82% content of Gd instead of 97.6% indicates the presence of organic impurities in the nanoparticles. These can be assumed to be CPC molecules. As can be seen from Fig. 3, the nanoparticles are 5–10 nm in size. The nanoparticles are self-organized in the quantum material (Fig. 3a) and this organization is visible in the dried material on the carbon substrate (TEM). The granular equidistant structure of the hybrid nanoparticles is also clearly visible. After the redox reaction and preparation for TEM, nitrogen and water disappeared from the reaction mixture, thus it can be assumed that the hybrid nanoparticles are distributed between CPC molecules.

In order to understand and compare this with our magnetic nanoparticles, we have presented the mechanism of photoreduction of Au and Pt ions in a micellar solution of SDS without the addition of a chemical reducing agent. Such a research method avoids pollution of the production of nanoparticles by reaction products and makes the study of the reaction mechanism purer. Micelles and nanoparticles have been investigated using small-angle X-ray scattering, extended X-ray absorption fine structure, and TEM [19]. The authors have provided evidence that SDS micelles are preserved with the inclusion of nanoparticles of the “nanoparticle core–surfactant shell” type. Au and Pt metal nanoparticles were formed photochemically in the cores of micelles, and had no significant effect on the micelle morphology. Before reduction, the ions were randomly distributed in solution, and after reduction, their reduced forms ended up inside micelles.

Our studies [8] have also proved the formation of condensation centers and magnetic nanoparticles



(a)



(b)

Fig. 3. TEM images of hybrid Pt–Gd nanoparticles obtained in a quantum material and dried on a graphite substrate.

of manganese and cobalt in micelles. This behavior of ions indicates their participation in the quantum nuclear effect, as confirmed by our and other studies.

Let us compare the magnetic properties of crystalline Gd and powder Pt–Gd. According to reference data, the specific magnetization of bulk crystals Gd in a magnetic field 0.5–1.7 T in a nitrogen atmosphere is 240 A·m²/kg and bulk crystals has a Curie point of about 293 K. Specific magnetization of the synthesized powder Pt–Gd in a magnetic field 0.86 T is two orders of magnitude lower than those of Gd crystals and has the value 1.92 A·m²/kg. The Curie point of the studied Pt–Gd nanopowder is equal to ~270 K, which is ~23 K below the Curie point of the bulk sample. There is no blocking temperature on the ZFC curve which is typical for superparamagnetic nanoparticles.

Thus, taking into account the results obtained in the study of magnetic properties, it can be assumed that using such a synthesis method and without thorough purification of nanoparticles from surfactants, the Pt–Gd powder has an atypical magnetic behavior.

Magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles obtained in a quantum material with SDS

Cobalt ferrite nanoparticles were obtained by ion flotation extraction, in order to demonstrate the production of nanoparticles from waste using our integrated technology [20]. SDS were dissolved in a 1.5-liter solution, 0.0002 M CoCl₂ and 0.0004 M FeSO₄ and 0.0008 M. A micellar solution (quantum material) of a mixture of salts of cobalt, iron, sodium, and pink-colored SDS due to the presence of hydrated

cobalt ion is formed. After 10 min of ionic flotation extraction, the pink color of the aqueous solution disappeared: the mixture of toluene extractant with isoamyl alcohol turned pink. The extraction was stopped. After flotation, the extractant with iron cobalt salts and SDS was separated. The extractant was removed by distillation, the salt precipitate was dried under vacuum and over paraffin powder. Then the mixture of salts was treated with sodium hydroxide solution until complete precipitation of iron and cobalt hydroxides. This was washed with water and dried in air to obtain possible CoFe₂O₄. We deliberately did not shape the crystal lattice of CoFe₂O₄ by heating to thermally decompose SDS.

In order to obtain X-ray diffraction (XRD) and TEM images, the composite was preliminarily dispersed in ethyl alcohol using ultrasound. Received the dispersion was applied to a copper substrate coated with carbon. The diffraction pattern showed that the formation of the CoFe₂O₄ crystal lattice was either incomplete (i.e., the dense packing of the spinel structure was not formed) or a strongly defective structure was formed. This is indicated by slightly higher interplanar spacing and broadened diffraction peaks. Moreover, X-ray reflections are shifted towards larger angles, i.e., for a crystal cell with smaller parameters. Nanoparticles self-organize into a periodic colloidal structure on a carbon substrate (Fig. 4a) and have a maximum size distribution in the range of 4 to 6 nm (Fig. 4b).

Thus, the following conclusions can be drawn about the structure and magnetic properties of the formed nanoparticles. Surfactants adsorbed and included in the powder system interfere with the creation of an “ideal” crystal lattice of CoFe₂O₄.

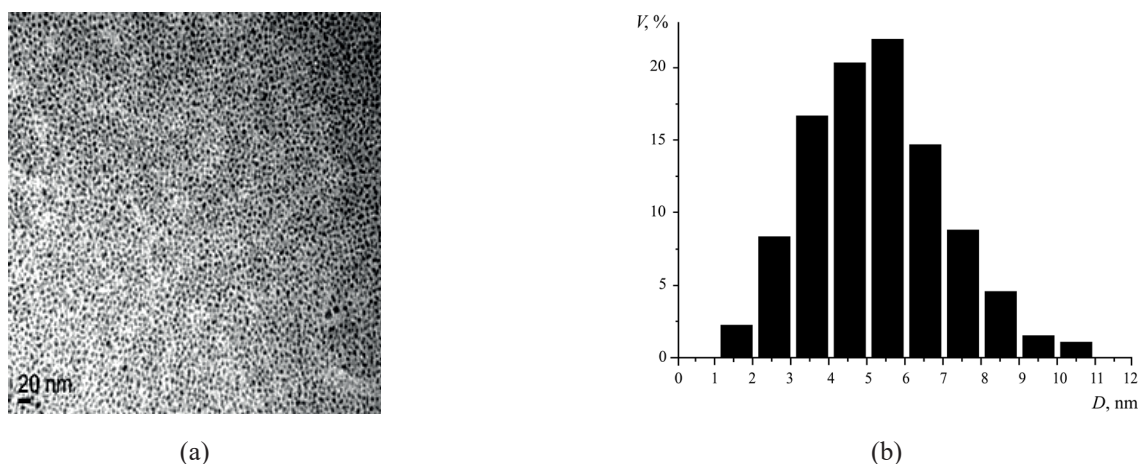


Fig. 4. TEM image of self-organization into a periodic colloidal structure of cobalt ferrite powder nanoparticles obtained in a quantum material and dried on a graphite substrate (a) and size distribution of nanoparticles (b); V is the relative frequency, %; D is the nanoparticle size, nm.

The particles consist of two components: a well-formed CoFe_2O_4 phase and its amorphous counterpart. Nanoparticles have a maximum size distribution in the range from 4 to 6 nm and self-organize into a periodic colloidal structure on a carbon substrate. As established from the ZFC–FC magnetization curves, the nanosized powder possesses a blocking temperature of 45 K with a magnetic moment of $0.85\text{--}0.9 \mu_B^2$ at a temperature of ~ 0 K, and the Néel temperature lies in the range of 110–250 K.

Magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles obtained in a quantum material with SDS

The results of experimental elemental analysis of the synthesized powder of the expected nickel ferrite showed an increased content of iron and oxygen relative to stoichiometric nickel ferrite (NiFe_2O_4) [21]. The composition of the powder corresponds to $\text{NiFe}_{4.6}\text{O}_{14.8}$. The method described above for obtaining cobalt ferrite in the case of nickel leads to the formation of self-organizing nanoparticles of nonstoichiometric nickel ferrite (Fig. 5). This is because the synthesis process with the addition of alkali was accompanied by the partial removal of amphoteric nickel hydroxide. In addition, the resulting powder, in addition to iron and nickel hydroxides, possibly contained $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_3\text{Fe}$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{OH})$, and $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)\text{Fe}(\text{OH})_2$. They were difficult to isolate at the stage of filtering the precipitate after the addition of alkali. The 3% carbon content confirms such assumptions.

The XRD pattern of the synthesized powder had no sharp peaks; something which does not prove that ideal crystals were obtained. Elemental

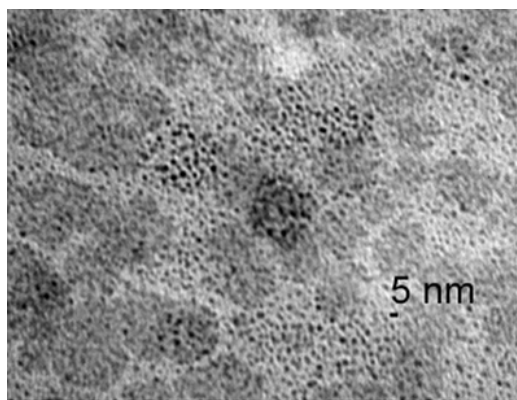


Fig. 5. TEM image of self-organization into a periodic colloidal structure of nickel ferrite powder nanoparticles obtained in a quantum material and dried on a graphite substrate.

$^2 \mu_B$ is the Bohr magneton.

analysis and XRD data of the powder convincingly prove that it consisted of X-ray amorphous non-stoichiometric ferrite and SDS. Furthermore, heat treatment at 600 °C caused the appearance of diffraction peaks of crystalline nickel ferrite.

The magnetic susceptibility of the material after ZFC or FC was measured [21, 22], in addition to standard magnetization versus magnetic field. In the ZFC procedure, the sample was cooled to 4 K without applying a magnetic field and measurements were made in a static magnetic field. Then the temperature was slowly raised and the magnetization was recorded. The FC procedure differed from the ZFC measurements only in that the sample was cooled in a non-zero magnetic field. FC and ZFC curves of magnetically inhomogeneous magnetic materials typically coincide at high temperatures while differing below their blocking temperature T_b . Their ZFC curves have a maximum at T_b , whereas their FC curves usually rise monotonically down to very low temperatures. At temperatures above $T_b = 25$ K, the synthesized nickel ferrite nanoparticles possess superparamagnetic properties (Fig. 6), characteristic of magnetic nanomaterials.

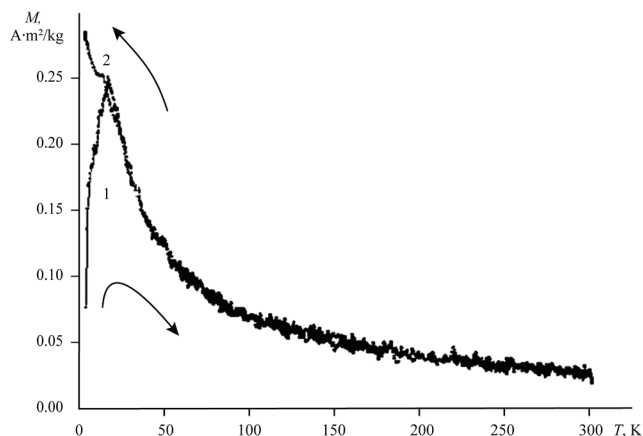


Fig. 6. Temperature dependence of the specific magnetization of nickel ferrite powder in magnetic field of 300 Oe: 1 – ZFC, 2 – FC.

Another important characteristic of a magnetic nanomaterial is its specific saturation magnetization. That of the synthesized ferrite nanoparticles is $15.0 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ at 5 K which is slightly below the saturation magnetization of bulk NiFe_2O_4 ($17.6 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$).

From the experiment of synthesis of nanoparticles in a quantum material, the following conclusions can be drawn. It is possible to reduce metal ions of different signs of complex and simple $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ and Gd^{3+} ions in a quantum material in a single step. This is very important when processing

waste to obtain nanoparticles of different metals [23, 24]. There are no differences in the recovery of supposedly “organized” ions of the adsorption layer and the diffuse layer of an ionic surfactant micelle. All ions are randomly distributed in the water quantum material.

The listed methods for the synthesis of nanoparticles were created in order to illustrate the production of nanoparticles from waste. This technology consists of three stages: firstly, aqueous solutions of simple or complex metal ions are obtained from waste; secondly, they are extracted by the method of ion flotation; at the third stage, ions are reduced to nanoparticles in an aqueous micellar solution.

Magnetic nanoparticles in a quantum material are necessary for their organization into long-range and dynamic assemblies on various substrates. Experiments show that nanoparticles in a quantum material self-organize well when dried on substrates in the second minimum of the dependence of their potential energy on distance. This technology will open up possibilities for a wide range of applications. In particular, materials can be created for which the remanent magnetization and coercive field are controlled at room temperature. For this, liquid crystals containing ions can also be used [25].

Self-organized structures are well-formed from dispersions of nanoparticles in a quantum material on any substrate. Further annealing on the substrate preserves this organization and allows the formation of a different mesoscopic order with emergent properties: an increase in the blocking temperature and the behavior of superspin glass [26, 27].

In terms of further potential, other emergent properties of quantum materials that can be used for the synthesis and application of magnetic materials found by other researchers may be a focus in the future.

Thus, there is an increase in the optical rotation of SDS solutions in the concentration range from 0.002 mol/L to CMC, followed by a decrease after CMC to a constant value at 0.015 mol/L and

higher [28]. The existence of a strong anisotropic structure around the CMC of ionic surfactants is confirmed [29]. Sonication increases the viscosity and solubilization in micellar solutions [30]. Interaction of quantum fluctuations of water with excitons of quantum dots with intense luminescence was established [30–32]. Films and foams obtained from surfactant solutions near CMC exhibit extreme properties [33].

CONCLUSIONS

Nano magnetic materials synthesized in aqueous micellar solutions of surfactants (aqueous quantum materials) exhibit emergent properties. This opens up the possibility of reducing ions of different signs in a single stage during the processing of metallurgy waste, in order to obtain nanoparticles of various metals and their composites. Magnetic nanoparticles obtained in a quantum surfactant material self-assemble on various substrates, enabling the creation of materials whose residual magnetization and coercive field can be controlled at room temperatures.

Acknowledgments

The study was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state assignment 2020, No. 0851-2020-0035). The study was carried out as part of the Priority 2030 strategic academic leadership program (Agreement No. 075-15-2021-1213).

Authors' contributions

Yu.A. Mirgorod – analysis and generalization of the results of studying the behavior of magnetic nanoparticles obtained in micellar solutions of surfactants.

N.A. Borsch – planning an experiment on the synthesis of magnetic nanoparticles in micellar solutions of surfactants.

A.M. Storozhenko – characterization of magnetic nanoparticles.

L.S. Ageeva – synthesis of magnetic nanoparticles in micellar solutions of surfactants.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Hatakeyama W., Sanchez T.J., Rowe M.D., *et al.* Synthesis of Gadolinium Nanoscale Metal–Organic Framework with Hydrotropes: Manipulation of Particle Size and Magnetic Resonance Imaging Capability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011;3(5):1502–1510. <https://doi.org/10.1021/am200075q>

2. Lu A.H., Salabas E.L., Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and application. *Angew. Chem.* 2007;46(8):1222–1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>

3. Leem G., Sarangi S., Zhang S., *et al.* Surfactant-Controlled Size and Shape Evolution of Magnetic Nanoparticles. *Crystal. Growth Des.* 2009;9(1):32–34. <https://doi.org/10.1021/cg8009833>

4. Shamim N., Hong L., Hidajat K., *et al.* Thermosensitive polymer (*N*-isopropylacrylamide) coated nanomagnetic particles: Preparation and characterization. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2007;55(1):51–58. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.11.007>
5. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., *et al.* Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions. UK: Wiley; 2003. 568 p. ISBN 978-0-470-85642-0
6. Mirgorod Yu.A., Chekadanov A.S., Yanushkevich A.M., *et al.* Magnetic properties of Gd (III) in aqueous micellar systems. *Magnetohydrodynamics*. 2018;54(3):299–308. <https://doi.org/10.22364/mhd.54.3.9>
7. Mirgorod Yu.A., Borshch N.A. *Method of Producing nanoparticles of metal or hydrides of nanoparticles of metals*: RF Pat. 2369466 RU. Publ. 10.10.2009 (in Russ.).
8. Mirgorod Yu.A., Borshch N.A., Borodina V.G., Yurkov G.Yu. Production and characterization of cotton fabric modified with copper nanoparticles. *Khimicheskaya promyshlennost' = Chemical Industry*. 2012;89(6):310–316 (in Russ.).
9. Vorobiova I.G., Borshch N.A., Mirgorod Yu.A. The structure of Mn and Co nanoparticles obtained in direct surfactant micelles. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017;9(5):05036-1–05036-4. [http://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05036](http://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05036)
10. Geesink H.J.H., Jerman I., Meijer D.K.F. Water, the Cradle of Life via its Coherent Quantum Frequencies. *Water*. 2020;(11):78–108. <http://doi.org/10.14294/WATER.2020.1>
11. Krause W. *Contrast Agents I: Magnetic Resonance Imaging*: Pt. 1. Berlin, Heidelberg: Springer; 2002. 249 p.
12. Salt C., Lennox A.J., Takagaki M. Boron and gadolinium neutron capture therapy. *Rus. Chem. Bull.* 2004;53(9):1871–1888. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0045-6>
13. Tokura Y., Kawasaki M., Nagaosa N. Emergent functions of quantum materials. *Nature Phys.* 2017;13:1056–1068. <https://doi.org/10.1038/nphys4274>
14. Mirgorod Yu.A., Emelyanov S.G., Pugachesky M.A. *Method for Measuring the Parameters of Liquid-Liquid Phase Transition and Micellization*: RF Pat. 2730433 RU. Publ. 08.21.2020 (in Russ.).
15. Mirgorod Yu.A. *Method for Measuring the Parameters of the Liquid-Liquid Phase Transition*: RF Pat. 2720399 RU. Publ. 04.29.2020 (in Russ.).
16. Mirgorod Yu.A. Quantum nuclear effect in aqueous ionic surfactant and polyelectrolytes solutions. In: *Proc. Bio-Inspired Nanomaterials – Nature Conferences (Nov. 14–15, 2021)*. Seoul, South Korea. <http://doi.org/10.13140/RG.2.2.32364.08325>
17. Mirgorod Yu.A. Strongly correlated electronic states in aqueous micellar surfactant systems. *Preprint*. 2021. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-660013/v1>
18. Mirgorod Yu.A., Borshch N.A., Reutov A.A., Yurkov G.Yu., Fedosyuk V.M. Synthesis of gadolinium-based nanoparticles in a system of direct surfactant micelles and study of their magnetic properties. *Russ. J. Appl. Chem.* 2009;82(8):1357–1363. <http://doi.org/10.1134/S1070427209080072>
19. Harada M., Saijo K., Sakamotoet N., *et al.* Small-angle X-ray scattering study of metal nanoparticles prepared by photoreduction in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. aspects*. 2009;345(1–3):41–50. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.015>
20. Mirgorod Yu.A., Borsch N.A., Fedosyuk V.M., Yurkov G.Yu. The structure and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized in a system of direct micelles of amphiphiles by means of ion floeotextraction. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2012;86(3):418–423. <https://doi.org/10.1134/S0036024412030211>
21. Mirgorod Yu.A., Borsch N.A., Fedosyuk V.M., Yurkov G.Yu. Magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles prepared using flotation extraction. *Inorg. Mater.* 2013;49(1):109–114. <https://doi.org/10.1134/S0020168512110064>
22. Hansen M.F., Mørup S.J. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999;203:214–216. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(99\)00238-3](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00238-3)
23. Mirgorod Yu.A., Borsch N.A., Yurkov G.Yu. Preparation of nanomaterials from aqueous solutions imitating the hydrometallurgy waste. *Russ. J. Appl. Chem.* 2011;84(8):1314–1318. <http://doi.org/10.1134/S1070427211080039>
24. Mirgorod Yu.A., Emelyanov S.G. Integrated technology for production of nanomaterials from poor ore and waste. *J. Min. Sci.* 2015;51(1):164–173. <http://doi.org/10.1134/S1062739115010226>
25. Matt B., Pondman K.M., Asshoff S.J., *et al.* Soft Magnets from the Self-Organization of Magnetic Nanoparticles in Twisted Liquid Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014;53(46):12446–12450. <https://doi.org/10.1002/anie.201404312>
26. Lisiecki I. From the Co Nanocrystals to Their Self-Organizations: Towards Ferromagnetism at Room Temperature. *Acta Phys. Polonica. A*. 2012;121(2):426–433. URL: <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/121/a121z2p58.pdf>
27. Darling S.B., Yufa N.A., Cisse A.L., *et al.* Self-Organization of FePt Nanoparticles on Photochemically Modified Diblock Copolymer Templates. *Adv. Mater.* 2005;17(20):2446–2450. <https://doi.org/10.1002/adma.200500960>
28. Rusanov A.I., Nekrasov A.G. One more extreme near the critical micelle concentration: optical activity. *Langmuir*. 2010;26(17):13767–13769. <https://doi.org/10.1021/la102514a>
29. Farinato R.S., Rowell R.L. Transient light scattering in aqueous surfactant systems. *J. Colloid and Interface Sci.* 1978;66(3):483–491. [http://doi.org/10.1016/0021-9797\(78\)90069-3](http://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90069-3)
30. Yusof N.S.M. The effect of sonication on the ion exchange constant, K_x^{Br} of CTABr/chlorobenzoates micellar systems. *Ultrason. Sonochem.* 2021;71:105360. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105360>
31. Maestro L.M., Marqués M.I., Camarillo E., *et al.* On the Existence of Two States in Liquid Water: Impact on Biological and Nanoscopic Systems. *Int. J. Nanotech.* 2016;13(8–9):667–677. <http://doi.org/10.1504/IJNT.2016.079670>
32. Fan H., Leve E.W., Scullin C., *et al.* Surfactant-Assisted Synthesis of Water-Soluble and Biocompatible Semiconductor Quantum Dot Micelles. *Nano Lett.* 2005;5(4):645–648. <https://doi.org/10.1021/nl050017l>
33. Rusanov A.I., Krotov V.V., Nekrasov A.G. Extremes of some foam properties and elasticity of thin foam films near the critical micelle concentration. *Langmuir*. 2004;20(4):1511–1516. <https://doi.org/10.1021/la0358623>

About the authors:

Yuri A. Mirgorod, Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University (94, 50 Let Oktyabrya ul., Kursk, 305040, Russia). E-mail: yu_mirgorod@mail.ru. Scopus Author ID 87243112000, ResearcherID P-7243-2015, RSCI SPIN-code 7494-3982, <https://orcid.org/0000-0003-0370-2465>

Nikolay A. Borsch, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University (94, 50 Let Oktyabrya ul., Kursk, 305040, Russia). E-mail: nborsch@mail.ru. Scopus Author ID 55975582000, RSCI SPIN-code 6136-8418, <https://orcid.org/0000-0002-8156-593X>

Anastasia M. Storozhenko, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University (94, 50 Let Oktyabrya ul., Kursk, 305040, Russia). E-mail: storogenko_s@mail.ru. Scopus Author ID 36440356800, ResearcherID D-6103-2013, RSCI SPIN-code 9559-8284, <https://orcid.org/0000-0002-4995-7407>

Liliya S. Ageeva, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University (94, 50 Let Oktyabrya ul., Kursk, 305040, Russia). E-mail: millfi@yandex.ru. Scopus Author ID 57016621700, RSCI SPIN-code 8986-8930, <https://orcid.org/0000-0002-5644-3367>

Об авторах:

Миргород Юрий Александрович, д.х.н., ведущий научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (305040, Россия, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94). E-mail: yu_mirgorod@mail.ru. Scopus Author ID 87243112000, ResearcherID P-7243-2015, SPIN-код РИНЦ 7494-3982, <https://orcid.org/0000-0003-0370-2465>

Борщ Николай Алексеевич, к.х.н., старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (305040, Россия, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94). E-mail: nborsch@mail.ru. Scopus Author ID 55975582000, SPIN-код РИНЦ 6136-8418, <https://orcid.org/0000-0002-8156-593X>

Стороженко Анастасия Михайловна, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (305040, Россия, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94). E-mail: storogenko_s@mail.ru. Scopus Author ID 36440356800, ResearcherID D-6103-2013, SPIN-код РИНЦ 9559-8284, <https://orcid.org/0000-0002-4995-7407>

Агеева Лилия Сергеевна, к.х.н., научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (305040, Россия, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94). E-mail: millfi@yandex.ru. Scopus Author ID 57016621700, SPIN-код РИНЦ 8986-8930, <https://orcid.org/0000-0002-5644-3367>

Поступила: 13.12.2022; получена после доработки: 25.05.2023; принята к опубликованию: 06.10.2023.

The article was submitted: December 13, 2022; approved after reviewing: May 25, 2023; accepted for publication: October 06, 2023.

The text was submitted by the authors in English

Edited for English language and spelling by Dr. David Mossop

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ
В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**MATHEMATICAL METHODS AND INFORMATION SYSTEMS
IN CHEMICAL TECHNOLOGY**

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

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-482-497>

УДК 661.71+51-74



RESEARCH ARTICLE

Principles of creating a digital twin prototype for the process of alkylation of benzene with propylene based on a neural network

Konstantin G. Kichatov[✉], Tatyana R. Prosochkina, Irina S. Vorobyova

Technological Faculty, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450062 Russia

[✉]Corresponding author, e-mail: kichatov_k@mail.ru

Abstract

Objectives. To identify the principles of creating digital twins of an operating technological unit along the example of the process of liquid-phase alkylation of benzene with propylene, and to establish the sequence of stages of formation of a digital twin, which can be applied to optimize oil and gas chemical production.

Methods. The chemical and technological system consisting of reactor, mixer, heat exchangers, separator, rectification columns, and pump is considered as a complex high-level system. Data was acquired in order to describe the functioning of the isopropylbenzene production unit. The main parameters of the process were calculated by simulation modeling using UniSim® Design software. A neural network model was developed and trained. The influence of various factors of the reaction process of alkylation, separation of reaction products, and evaluation of economic factors providing market interest of the industrial process was also considered. The adequacy of calculations was determined by statistics methods. A microcontroller prototype of the process was created.

Results. A predictive neural network model and its creation algorithm for the process of benzene alkylation was developed. This model can be loaded into a microcontroller to allow for real-time determination of the economic efficiency of plant operation and automated optimization depending on the following factors: composition of incoming raw materials; the technological mode of the plant; the temperature mode of the process; and the pressure in the reactor.

Conclusions. The model of a complex chemicotechnological system of cumene production, created and calibrated on the basis of long-term industrial data and the results of calculations of the output parameters, enables the parameters of the technological process of alkylation to be calculated (yield of reaction products, energy costs, conditional profit at the output of finished products). During the development of a hardware-software prototype, adapted to the operation of the real plant, the principles and stages of creating a digital twin of the operating systems of chemical technology industries were identified and formulated.

Keywords: digital twin, cumene, industrial plant, neural networks, machine learning, ESP8266

For citation: Kichatov K.G., Prosochkina T.R., Vorobyova I.S. Principles of creating a digital twin prototype for the process of alkylation of benzene with propylene based on a neural network. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(5):482–497. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-482-497>

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Принципы создания прототипа цифрового двойника процесса алкилирования бензола пропиленом на основе нейронной сети

К.Г. Кичатов✉, Т.Р. Просочкина, И.С. Воробьева

Технологический факультет, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450062 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: kichatov_k@mail.ru

Аннотация

Цели. Выявление принципов создания цифровых двойников реально действующей технологической установки на примере процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом и установление последовательности этапов формирования цифрового двойника, которая может быть применима для оптимизации работы нефтегазохимического производства.

Методы. Рассмотрена в целом химико-технологическая система, состоящая из реактора, смесителя, теплообменников, сепаратора, ректификационных колонн и насоса, как система высокого уровня. Выполнен сбор данных, описывающих функционирование установки получения изопропилбензола алкилированием бензола пропиленом путем расчета основных параметров процесса с помощью имитационного моделирования с применением специализированного программного обеспечения UniSim® Design. Разработана и обучена нейросетевая модель, учитывающая влияние различных факторов реакционного процесса алкилирования, разделения продуктов реакции и оценки экономических факторов, обеспечивающих рыночную привлекательность рассматриваемого промышленного процесса. Определена адекватность результатов расчетов оптимальных параметров процесса методами математической статистики. Создан прототип цифрового двойника процесса, реализованной на микроконтроллере.

Результаты. Создана прогностическая нейросетевая модель и алгоритм ее построения для процесса алкилирования бензола пропиленом, позволяющая при загрузке ее в микроконтроллер обеспечить в режиме реального времени определение экономической эффективности работы установки и автоматическую оптимизацию работы установки в зависимости от состава поступающего сырья технологического режима системы, температурного режима проведения процесса и давления в реакторе.

Выводы. Созданная модель сложной химико-технологической системы производства кумола, откалиброванная на основании промышленных данных длительного пробега технологической установки и результатов расчетов выходных параметров процесса при помощи нейронной сети, реализованной на микроконтроллере, позволяет рассчитать параметры технологического процесса алкилирования (выход продуктов реакции, энергетические затраты, условную прибыль при выпуске готовой продукции). В процессе разработки прототипа программно-аппаратного комплекса управления установкой алкилирования бензола пропиленом на основе данных, адаптированных к работе реальной установки, были выявлены и сформулированы принципы и этапы создания цифрового двойника производственных систем отраслей химической технологии.

Ключевые слова: цифровой двойник, кумол, промышленная установка, нейронные сети, машинное обучение, ESP8266

Для цитирования: Kichatov K.G., Prosochkina T.R., Vorobyova I.S. Principles of creating a digital twin prototype for the process of alkylation of benzene with propylene based on a neural network. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(5):482–497. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-482-497>

INTRODUCTION

The petrochemical industry is one of the largest sectors of the world economy. The main trends in the development of modern petrochemistry are aimed at increasing the capacity of petrochemical plants and the selectivity of chemical reactions, reducing the energy intensity of chemical technological processes, processing of new types of raw materials, and environmental safety of production. The key results of these processes will be to increase the efficiency of petrochemical productions.

The modernization and technical re-equipping of operating plants are carried out, as a rule, on the basis of experimental data without the appropriate scientific study. The methods of chemical technological processes optimization applied do not allow us to cover comprehensively the whole range of characteristics and factors affecting the production

process. Existing approaches to the selection of the current operating parameters are based primarily on the experience of operators and process engineers, thus limiting the possibility of eliminating shortcomings associated with the human factor [1].

Currently, digital processes using artificial intelligence technologies are being increasingly introduced, in order to resolve urgent production problems and improve the efficiency of industrial enterprises. One of the most effective ways of solving this problem today is mathematical modeling using neural network technologies using modern hardware and software systems.

The use of neural networks based on Big Data provides a unique opportunity to establish the hidden relationships of the qualitative and quantitative characteristics of feed streams, fuel, cooling water, and electricity consumed by cumene with production efficiency indicators. In the

conditions of existing production, this enables the potential for increasing energy saving in a short time to be identified and the number of measures needed to optimize industrial technological processes to be significantly reduced: redistribution of feed streams, fuel, water, and electricity [2].

At the same time, the application of intelligent systems in the industrial sector is often implemented with the use of cloud data storage and distributed computing. The use of external cloud systems poses certain difficulties and risks:

- high cost of ownership of cloud services infrastructure;
- the possibility of unauthorized access by the provider's personnel due to insufficient data protection;
- temporary loss of access to information may occur as a result of network equipment failures¹.

Industrial companies are concerned about the uninterrupted operation of all plant facilities and services. The risks associated with the transfer of data and calculations for the management of existing production to external cloud resources are a potential threat to the safety of operation of existing fire and explosion hazardous facilities. In this regard, embedded solutions based on industrial controllers and supervisory control and data acquisition (SCADA) systems are currently a fault-tolerant alternative to external cloud services.

The basic unit of a digital intelligent system at an industrial petrochemical enterprise is a digital twin (DT). This is a digital (virtual) model of industrial facilities, systems and processes of an enterprise which accurately reproduces the characteristics and actions of the original and is synchronized with it. The DT is used to simulate events which occur with the original under certain conditions, significantly reducing the time and material costs for testing complex and expensive equipment, thus preventing possible emergencies and ensuring the safety of existing production².

Classification of DTs by levels of integration with a real production facility^{3,4}:

¹ "We risk losing data and breaking the law" – why companies are afraid of the clouds. VC.ru. 2021. Available from URL: <https://vc.ru/promo/246963-riskuem-poteryat-dannye-i-narushit-zakon-pochemu-kompanii-opasayutsya-oblakov>. Accessed January 5, 2022.

² Zuykova A. What are digital twins and where are they used. RBC. 2021. Available from URL: <https://trends.rbc.ru/trends/industry/6107e5339a79478125166eeb>. Accessed January 5, 2022.

³ Prokhorov A. Digital twins. The concept is evolving. C-News. 2018. Available from URL: https://data.cnews.ru/articles/2018-04-18_tsifrovye_dvojniki_kontseptsiya_razvivaetsya. Accessed January 5, 2022.

⁴ Digital twin technology. Future2Day. 2019. Available from URL: <https://future2day.ru/tekhnologiya-cifrovyyh-dvojnikov/>. Accessed January 5, 2022.

– DT prototype is a virtual analogue of the facility, including all the data for reproducing the original object;

– DT instance is a database of all characteristics, operational properties, and information about the operation of a physical facility, including its three-dimensional model and functioning in parallel with the original;

– DT aggregate is a collected intelligent cyber physical system including DTs and real facilities, controlled from a single center and exchange data with each other online.

The development of new digital technologies has marked the arrival of the fourth industrial revolution (Industry 4.0) [3] and the trend towards the re-profiling of all sectors of industrial production. Using supply chain management-marketing systems as an example, [4] enabling technologies that enable the transition to Industry 4.0 were identified: advanced manufacturing, additive manufacturing, augmented reality, simulation, cloud computing, industrial Internet of Things (IoT), cyber security, and Big Data analytics and customer profiling. Among these, the most used digital technologies are mobile and cloud computing, IoT, big data analytics, and blockchain [5].

Digital transformation is profoundly changing our way of living, rendering obsolete not only products or services, but also the way in which firms organize their business processes along with how they create and capture value. Thereby, reinventing a business model is mandatory for incumbents in their attempt to survive in the changing digital world [6].

At the same time, [7] notes that information on available assistive technologies and trends is scarce and limits the ability to make appropriate decisions.

The concept of Digital Transformation itself is multifaceted [8]. In [9], the different types of digital transformation impacts on innovation processes are classified, and barriers to integrating digital competencies into traditional companies are described. It should be noted that research on the relationship of digital transformation to innovation processes and innovation management is at an embryonic stage. The concept of DT is analyzed in [10]. It was shown that DTs of technological processes may be used for monitoring.

The effectiveness of digitalization is clear: it enables industry processes to be automated, a variety of information to be stored and data analyzed. It can also predict future incidents and system states [11]. 2021 has been a year of growth in the active involvement of global oil and gas companies in business transformation from upstream to downstream,

with the re-engineering of production strategies and operating models taking the lead. Ceipek *et al.* [12] conducted an analysis of a 10-year US panel dataset showing that underperforming firms are more willing to engage in the emerging digital transformation, while a superior level of prior performance make firms less inclined to engage in such digital technologies. As a rule, the management of large successful companies is not willing to change and upgrade resources to include digital technologies, because they are inert and inflexible, and the volume of production is high. Such companies lack incentives to adopt advanced digital technologies [13]. Therefore, company boards of directors are often the inhibitor of digital change in this case. Managers also need to actively combat myopia, inertia, or rigidities that ensue from an established product and business logic to ensure the exploration of cutting-edge solutions for future product development [12]. This inertia is partly explained by the fact that according to estimates made by [14], 66% to 84% of digital transformation projects fail, 13% of which is a sizable share considering the costs, both monetary and otherwise, of putting these projects in place. Nevertheless, more and more business leaders have recently begun to understand the importance of using digital data and analytics to improve business performance⁵.

Digital transformation can lead to notable advantages for firms, such as helping to create products and services that are more efficient and consistent with customer needs, thus providing a shorter innovation process and time to market, and creating related digital ecosystems [15].

In 2002, Michael Greaves gave a lecture in which he formulated the world's first concept of DTs [16].

Digital twinning in industry was first applied in the aerospace industry [17], but the oil industry has long used only traditional modeling and optimization techniques. Nowadays, in oil and gas chemistry, the use of DTs is becoming increasingly important [18, 19].

The classification of data from the literature on the use of DTs of production systems has shown that three options for their use are possible:

1) modeling the reliability of systems, the ability to plan their maintenance by monitoring anomalies, deformations, fatigue cracks, diagnosis of the state of the existing physical object;

2) study of system behavior at each stage of life cycle and prediction of its characteristics by digital simulation of physical object and control of its life cycle using the IoT concept;

3) optimizing the behavior of the system at the design stage prior to the creation of the physical object, or optimizing and predicting the characteristics of the product life cycle based on its past and present states [17].

In [20], information on various factors enabling the application of DTs in industry and creating barriers to their implementation is systematized. Currently, there are two approaches to describing DTs [21]:

- a full equivalent of a cyber-physical system;
- only one, key and fundamental, component of a cyber-physical system out of several possible ones [22]. This also stresses the opinion that a true DT provides an automatic bidirectional data transfer between the digital and the physical counterparts [23]. This distinguishes DTs from digital models with manual information transfer and from digital shadows, in which the collection of information from the physical object to the digital analogue is automatic and the reverse data transfer is done manually [24].

The authors [25] provide information on existing methods for designing DTs, based on data from a real object⁶, or from a real physical system [26], or a combination of these approaches, resulting in the greatest added value and functionality of the twin.

Although Industry 4.0 proposes the use of DTs in industry for predictive maintenance and aftermarket analysis, there are few applications in this area. This is due to imperfect methodology for developing real-time DT models, limited synchronization capabilities between the digital and physical object [27], problems with Big Data collection and processing, a lack of highly accurate models for multilevel object representation, and difficulties in implementing them in production, including due to companies' resistance to change. New generation information technology [28], which provides a continuous exchange of information between DT and production facilities [29], can help to resolve this problem.

There are successful examples of application of DTs for solving problems of optimization of industrial plants. These include the optimization of the reactor unit of styrene production in the Tabriz petrochemical complex using an artificial neural

⁵ Booth A., Patel N., Smith M. Digital transformation in energy: Achieving escape velocity. 2020. Available from URL: <https://www.mckinsey.com/industries/oil-and-gas/our-insights/digital-transformation-in-energy-achieving-escape-velocity#>. Accessed January 5, 2022.

⁶ Steve Miller. Predictive Maintenance Using a Digital Twin. 2019. Available from URL: <https://www.mathworks.com/company/newsletters/articles/predictive-maintenance-using-a-digital-twin.html>. Accessed January 5, 2022.

network and an adaptive neuro-fuzzy inference system [30], improving the energy efficiency of furnace equipment using a DT integrated into the SCADA system [31] and coke formation prediction at a catalytic cracking unit [32].

In this regard, it is thus pertinent to identify the principles of creating a DT of the process of liquid-phase alkylation of benzene with propylene, a prototype of an intelligent industrial process control system.

MATERIALS AND METHODS

Chemical process description

The method of coproduction of phenol and acetone by oxidation of cumene obtained by gas-phase alkylation of benzene with propylene over AlCl_3 catalyst, was first developed and introduced into industrial production in the Soviet Union by a group of chemists (P.G. Sergeev, R.Yu. Udris, and B.D. Kruzhlov). At present in global industry, cumene is mainly produced on zeolite catalysts (licensors of the modern alkylation process are such companies as BADGER⁷, UOP⁸, LUMMUS⁹, and IFP¹⁰) [33, 34]. Processes for the production of cumene, phenol, and acetone from cumene are constantly being improved. Various methods for intensifying the process have been proposed, for example by optimizing the recycle flows in the alkylation process or introducing ozone as an initiator in the cumene oxidation process [35].

Works are known in which the optimization of the alkylation process was carried out by means of traditional technological methods (carrying out the process using a reactive distillation column [36], the introduction of additional separation columns [37]). Other authors have proposed ways of intensification based on the results of mathematical modeling using conventional approaches. Thus, the authors of [38] applied a computer model written in Borland Delphi and defined the optimal parameters of the alkylation process to increase product yield and decrease catalyst consumption. In previous studies [39], we proposed a model of the reactor block in Aspen[®] HYSYS (*Aspen Technology, Inc.*, USA)¹¹, which enables the

cumene yield in the alkylator to be calculated with sufficient accuracy and optimal parameters of the process conditions to be selected depending on the required productivity. At the same time, the results of such modeling are “idealized”, since it is not possible to take into account all the factors of real production. Therefore, the optimal operating parameters calculated on the basis of such models cannot be directly applied in real facilities and require additional clarification. The regulation of technological mode parameters is performed by means of the SCADA, based on the laws of proportional–integral–derivative regulation. However, the main responsibility for making decisions on the choice of operating parameters lies with operators. This can lead to errors due to human factor, including suboptimal process management and loss of profit share.

Application of DTs based on neural network modeling technologies not only allows all the factors affecting the equipment (including hidden ones) to be taken into account, but also plant operation to be reproduced as accurately as possible and continuously synchronized. As a result, it is possible to regulate process mode parameters by applying a new type of controllers integrated into intelligent cyberphysical systems and automatically to optimize plant operation online without operator intervention. This approach is currently the first step towards the creation of smart manufacturing, or more correctly called intelligent manufacturing.

In [40], for the liquid-phase alkylation process, modeling was performed using two-layer neural networks. The optimum values were calculated for temperature and pressure in the reactor, as well as its length, allowing the maximum yield of cumene to be obtained. The authors [41], simulated the yield and selectivity of benzene alkylation reaction products formation with propylene using two-layer neural networks and compared the calculated data with the experimental results with an average relative error ranging from 3.7% to 7.7%.

However, there is no information in the literature regarding the creation of DTs of the process of liquid-phase alkylation of benzene with propylene based on neural networks, in which the output parameter is the profit of the process unit.

Creating a database of raw data

The creation of a DT of the cumene production process implies the development of a virtual model which enables not only the process conditions to be reliably reproduced, but also, as a result of continuous analysis of stream data, to regulate the process faster than the operator can react to the event.

⁷ Badger Licensing LLC. 2021. Available from URL: <https://www.badgerlicensing.com/>. Accessed January 5, 2022.

⁸ UOP. 2022. Available from URL: <https://uop.honeywell.com/>. Accessed January 5, 2022.

⁹ Lummus Technology. 2022. Available from URL: <https://www.lummustechnology.com/>. Accessed January 5, 2022.

¹⁰ IFP Energies nouvelles (IFPEN). 2022. Available from URL: <https://www.ifpennergiesnouvelles.com/>. Accessed January 5, 2022.

¹¹ Aspen Technology, Inc. 2022. Available from URL: <https://www.aspentech.com/en>. Accessed January 5, 2022.

In order to develop such a virtual model of a chemical technological process, the operation of a complex multiparameter system must be reproduced.

The first step in creating a DT is simulation using data, obtained from the factory set. In order to show the possibility of developing a model of a DT of the process, despite the lack of data from a real process unit, we created our own initial database by simulating the process unit in the Honeywell UniSim® Design¹² software.

The reactor was modeled according to the method described in [39]. In order to form a detailed model of the alkylation reactor, 13 chemical reactions (1 main and 12 side) were used, the kinetic parameters of which are given in Table 1. As part of the creation of a DT model, it was assumed that the kinetic parameters of the reactions were constant in the range of the selected values of temperature and pressure.

In a continuation of studies of the alkylation process, the reactor model was supplemented with a separation system using commercial-grade cumene production.

The design scheme includes three blocks: raw materials preparation, reaction block, and a separation system. The process equipment consisted of a reactor for alkylation and transalkylation reactions, two columns—atmospheric column for extracting benzene from the reaction mass and a vacuum column for separating a mixture of cumene and diisopropylbenzenes, a separator for separating off-gases, six heat exchangers, a mixer, and a pump.

Figure 1 shows a simplified scheme for the production of cumene.

In the feed preparation unit, the initial benzene and propylene are mixed with recycled diisopropylbenzenes (Dcumene) in the mixer M-1, then heated to 60 °C. This mixture is fed to the reaction unit, modeled on the basis of the equilibrium reactor R-1 and the separator SK-1. From here unreacted off-gases (propane, ethane) are released. This reactor is characterized by complete conversion of propylene into reaction products. The selectivity for cumene is about 99%.

The separation system is a system of columns RC-1 and RC-2. Column RC-1 is designed to extract benzene from the reaction mass which returns

Table 1. Kinetic parameters of the reactions of the alkylation of benzene with propylene at a temperature of 122 °C and a pressure of 1.6 bar

Reaction	A_0, c^{-1}	$E_a, \text{kJ/mol}$	k, c^{-1}
1	2	3	4
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow i\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$1.58 \cdot 10^5$	150.94	$3.74 \cdot 10^{-12}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$	$2.26 \cdot 10^5$	128.81	$1.47 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$	$1.80 \cdot 10^4$	140.64	$5.81 \cdot 10^{-12}$
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$	$1.28 \cdot 10^5$	130.41	$5.53 \cdot 10^{-10}$
$2\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$	$1.97 \cdot 10^5$	116.20	$6.68 \cdot 10^{-13}$
$2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	$1.65 \cdot 10^6$	166.98	$7.64 \cdot 10^{-10}$
$2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$2.92 \cdot 10^6$	141.47	$2.00 \cdot 10^{-9}$
$2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$3.95 \cdot 10^6$	138.86	$3.13 \cdot 10^{-8}$
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3\text{C}_2\text{H}_5$	$5.45 \cdot 10^6$	159.90	$1.33 \cdot 10^{-11}$
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$5.65 \cdot 10^5$	158.23	$2.11 \cdot 10^{-12}$
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9$	$1.42 \cdot 10^6$	147.95	$7.18 \cdot 10^{-11}$
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	$7.16 \cdot 10^5$	37.40	$5.15 \cdot 10^{-10}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$2.90 \cdot 10^4$	129.58	$1.55 \cdot 10^{-10}$

Note: A_0 is the pre-exponential factor or Arrhenius equation, E_a is the activation energy for the reaction, k is the rate constant.

¹² Honeywell International Inc. 2022. Available from URL: <https://honeywell.com>. Accessed January 5, 2022.

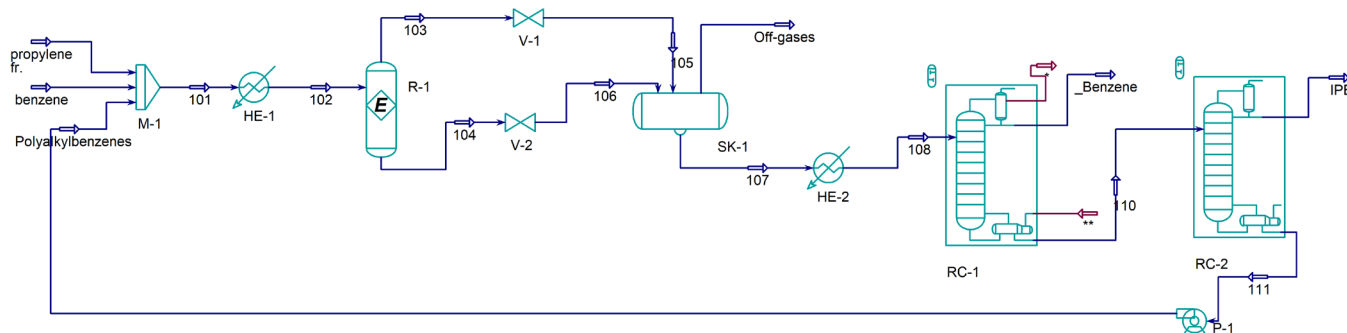


Fig. 1. Simplified scheme for the production of cumene:

M-1 – mixer; HE-1, HE-2 – heat exchangers; R-1 – reactor; SK-1 – separator; RC-1, RC-2 – distillation columns.

to the feed preparation unit (not shown in the diagram). The column has 56 valve trays, the top and bottom temperatures are 108.5 and 186.0 °C, respectively. A mixture of cumene and Dcumene is fed into the RC-2 vacuum separation column, where they are separated at a column top pressure of 200 mm Hg. Column RC-2 consists of 23 valve trays, top and bottom temperatures are 134.0 and 189.0 °C, respectively. From above, commercial-grade cumene is obtained, and Dcumenes are removed from the cube, which are sent for mixing with the initial benzene and propylene.

The temperature (from 128 to 147 °C) and pressure (0.15 to 0.24 MPa) of the process in the reactor, the ratio of benzene to propylene (from 3:1 to 4:1), corresponding to the operating ranges of the installation under consideration were selected as input parameters of the neural network. The output parameter, in contrast to the works of other authors, is the principle profit from the process.

The values of the principal profit from the sale of cumene PP , RUR/h, were calculated by Eq. (1), taking into account the income from the sale of cumene and the cost of energy resources of the installation.

$$PP = C \cdot i \cdot P_i - a \cdot P_a - b \cdot P_b - c \cdot P_c, \quad (1)$$

where C is the cumene concentration in a commercial product, i is the amount of cumene produced, kg/h, a is the water vapor consumption, kg/h, b is the circulating water consumption, kg/h, c is the electricity consumption, kW/h, is the calculated data obtained from the model. Constant values: P_i is the price of commercial cumene, accepted at 4.7825 RUR/kg, P_a is the price of water vapor, accepted at 1.19 RUR/kg, P_b is the price of circulating water, accepted at 7.11 RUR/kg, P_c is the price of electric power, accepted at 2.50 RUR/kW.

The energy requirements are determined using the UniSim® Design cumene production plant model. Steam is used as a heat carrier in reboilers of columns RC-1 and RC-2, heat exchangers of propylene fraction and benzene (HE-1, HE-2), and a feed preheater in front of the reactor. Recycled water is used in the condensers of the columns RC-1, RC-2, in order to reduce the temperature in the reactor and cool the bi-Dcumenes after the column RC-2. The P-1 pump consumes electric power.

Selection of the topology and learning algorithm for the neural network

The data obtained as a result of modeling the technological unit in the UniSim® Design software was used to create a predictive neural network model of the process. Based on the structural approach, this enables the principal profit of the unit to be established depending on the feedstock composition, the temperature of the process, and the pressure in the reactor.

We used a two-layer direct communication network with sigmoidal transfer functions (2) of neurons in the hidden layer:

$$\sigma(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (2)$$

and linear transfer functions in the output layer of neurons (Fig. 3). The choice was due to the fact that such a neural network configuration takes into account the non-linear effects of the original process model. However, at the same time, the computational complexity of the sigmoid function allows it to be used in devices with limited performance (embedded solutions, microcontrollers, etc.). The two-layer network was chosen because in the paper [41], when solving a similar problem, reliable results were obtained.

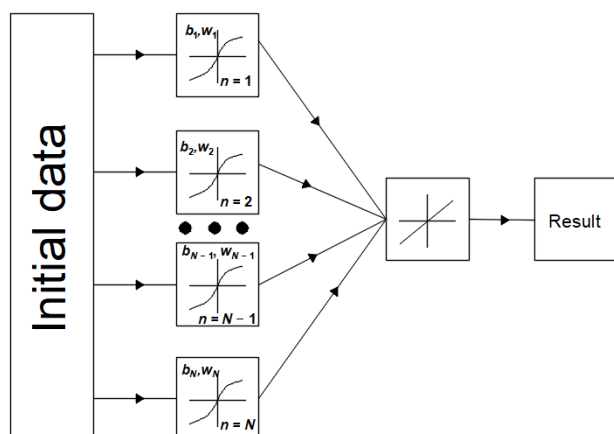


Fig. 3. Model of the used neural network.
 $b_1 \dots b_N$ are bias terms of each perceptron, $w_1 \dots w_N$ are weight vectors of each perceptron, n is the index, N is the number of perceptions in model.

All data was divided into 3 groups: learning curve (70%), training sample (15%), and data for testing the network (15%).

The learning curve is used to train the neural network, after which the neural network is trained in one iteration. Then the learning curves and training samples are mixed and the process is repeated until the minimum value of the standard deviation of the training sample is found. Subsequently the neural network is tested with the calculated values of weights and biases on the data for validation.

We used the Levenberg–Marquardt algorithm (backpropagation algorithm), Bayesian regularization algorithm and scaled conjugate gradient algorithm in the MATLAB® software package¹³ (MathWorks, USA). The choice of the neural network training algorithm was made by comparing the regression coefficient R .

CALCULATION OF TRANSFER FUNCTIONS COEFFICIENTS

When creating a DT based on a neural network model, the process of continuous receipt at the input of the neural network model of the initial process parameters needs to be organized (in this case, temperature, pressure, reagent ratio) along with their transformation into the output data of the model (in this case, principal profit). In order to produce the model in the form of a computational module of the DT of the process, calculation of transfer

functions coefficients is required. This was performed using a program written in Python programming language using the NumPy¹⁴ and Pandas¹⁵ libraries.

When calculating the coefficients, the network topology and the learning algorithm selected in the previous stage in MATLAB® software were used.

RESULTS AND DISCUSSION

After modeling, we obtained a database for creating a DT. Database includes 2100 values by varying the input parameters (temperature, pressure in the reactor and the benzene/propylene ratio) in the operating ranges of the plant under consideration. At each step, UniSim® Design performed calculation of the entire model, the costs of commercial-grade cumene and energy resources were determined, and then the principal profit was calculated.

The model created in UniSim® Design is three-parameter. The assessment of the reliability of the data obtained was carried out by comparing one-factor calculations and known theoretical laws.

With a benzene/propylene ratio equal to 3:1 (Fig. 2a), an increase in the principal profit is observed with an increase in pressure from 0.15 to 0.24 MPa and an increase in temperature from 128 to 140 °C. Fluctuations of the principal profit values are explained by the multifactorial influence of energy consumption in the columns of the separation system. Increasing the temperature in the reactor increases the process rate, but is thermodynamically disadvantageous due to the exothermicity of the process. Despite the increase of energy consumption in the reactor and a decrease in the selectivity of the target reaction, with an increase in the process temperature, costs are compensated by reducing the consumption of steam in the separation columns and growth of the principal profit.

An increase in pressure leads to an increase in the principle profit by increasing the product yield from the reactor, reducing steam and cooling water consumption, even though the circulating pump's power consumption increases.

Carrying out the process with a benzene ratio of 4:1 (Fig. 2b) is economically unprofitable for any combinations of temperature and pressure (negative principal profit), since, although feeding more benzene into the reactor leads to greater process selectivity, the cost of benzene separation in the K-1 column exceeds the effect of higher cumene yield.

¹³ MATLAB. 2022. Available from URL: <https://www.mathworks.com/products/matlab.html> Accessed January 5, 2022.

¹⁴ NumPy. 2022. Available from URL: <https://numpy.org/>. Accessed January 5, 2022.

¹⁵ Pandas. 2022. Available from URL: <https://pandas.pydata.org/>. Accessed January 5, 2022.

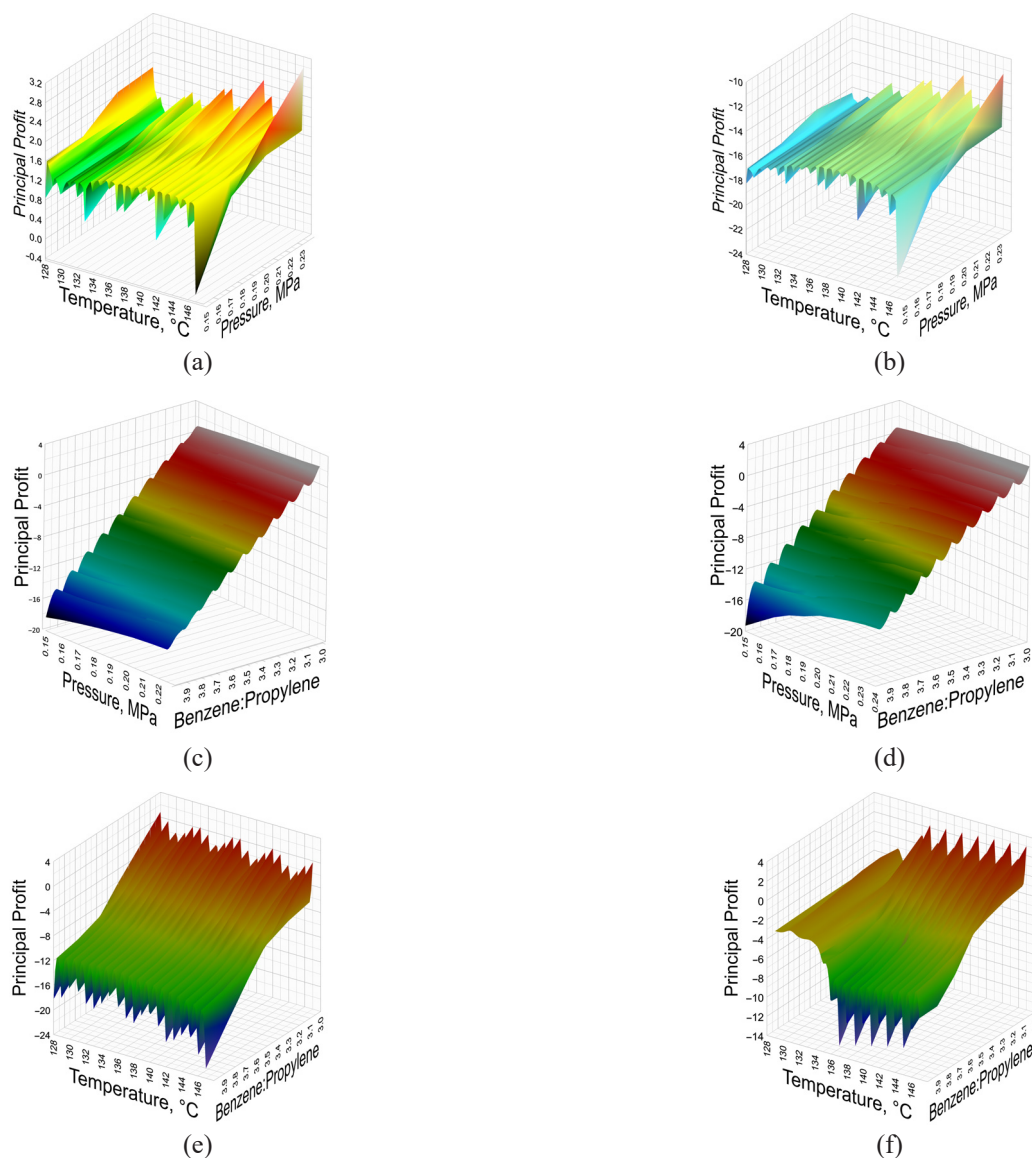


Fig. 2. Dependence of the principal profit on the parameters of the technological process at fixed values: The benzene/propylene ratio = 3:1 (a), 4:1 (b), temperature in the reactor 128 °C (c), 140 °C (d), pressure in the reactor 0.15 MPa (e), 0.24 MPa (f).

At a fixed temperature of 128 and 140 °C (Figs. 2c and 2d), the pressure increase does not lead to a significant increase in the principal profit. At the same time, increasing the amount of fed benzene in relation to propylene significantly reduces the principle profit due to the growth of costs of benzene separation in the column RC-1.

At a minimum fixed pressure of 0.15 MPa (Figs. 2e and 2f), the increase in temperature does not significantly affect the principal profit, while at a pressure of 0.24 MPa, a slight increase in the principal profit is observed.

Thus, the maximum principal profit is achieved with a minimum benzene/propylene ratio of 3:1 and temperatures and pressures of 140 °C and 0.25 MPa, respectively. This corresponds to the known theoretical laws.

Nevertheless, in a real process unit, the process is not carried out at the maximum parameter limit (due to triggering of interlocks, the need to ensure the safety of the technological process). Within the ranges, the influence of process parameters on the principal profit is non-linear, therefore, the selection of regression equations describing the process accurately enough is extremely difficult in this case, Optimization requires methods to be used which describe non-periodic series with a trend other than linear, such as neural networks.

The choice of neural network training algorithms (Levenberg–Marquardt algorithm (backpropagation algorithm), Bayesian regularization algorithm and scaled conjugate gradient algorithm) was made by comparing the regression coefficient R . The smallest standard deviation corresponds to the

back-propagation algorithm with 12 neurons in the first hidden layer. In this case, the neural network is trained for 54 epochs (Table 2, Fig. 4).

The program allows for the continuous refinement of the transfer functions coefficients, while taking into account the possible arrival of new initial data from production plants (Table 3).

Development of the DT prototype

We chose the ESP8266 microcontroller developed by *Espressif Systems* (China) as a prototype of an industrial ACS (automatic control system) controller with an implemented DT: one of the leaders in the development of hardware solutions for the IoT.

The advantages of ESP8266 as a model tool in comparison with other microcontrollers are: prevalence, low price, standard programming language “C”, open-source program code, libraries, availability of sensor expansion boards, input-output devices, availability of standard input-output ports (with I2C, SPI, UART, GPIO interfaces), an analog-to-digital converter, which allows for data acquisition and demonstration platform processing,

as well as easy integration with industrial controllers. Also, the microcontroller has sufficient computing and communication capabilities for it to be used in solutions for the IoT (single-core 32-bit LX6 microprocessor, up to 160 MHz, program memory 4 MB, ROM 2.4 MB, RAM 32 KB, WiFi module) [43], [44].

This device is programmable using specialized software: compiler, linker, and programmer. We used the PlatformIO integrated development environment to create a program [45] to calculate the principal profit of the production unit based on technological parameters. The program was loaded into a microcontroller which will independently receive the initial data from the sensors and produce the result.

Thus, we were able to create a prototype of a DT based on a microcontroller, allowing for the operation of a cumene production unit to be simulated and the process mode optimized. When training a neural network based on data from a real operating plant, the neural network can automatically take into account the specific features of the technological process.

Table 2. Results of neural network modeling

Number of neurons in the hidden layer	Algorithm								
	Backpropagation			Bayesian regularization			Scalable conjugate gradients		
	Number of epochs	Standard deviation MSE	Regression value R	Number of epochs	Standard deviation MSE	Regression value R	Number of epochs	Standard deviation MSE	Regression value R
1	24	1.37	0.9905	48	0.92	0.9926	57	0.76	0.9934
2	94	0.18	0.9986	50	0.12	0.9991	63	0.72	0.9935
3	71	0.23	0.9982	170	0.18	0.9985	200	0.23	0.9982
4	18	0.20	0.9985	72	0.31	0.9976	112	0.55	0.9958
5	45	0.18	0.9986	240	0.11	0.9991	79	0.10	0.9991
6	22	0.36	0.9972	126	0.20	0.9985	66	0.15	0.9989
7	50	0.43	0.9969	258	0.19	0.9986	84	0.36	0.9972
8	17	0.09	0.9993	538	0.31	0.9975	140	0.38	0.9970
9	27	0.37	0.9972	684	0.29	0.9976	62	0.73	0.9940
10	20	0.07	0.9995	673	0.18	0.9985	191	0.42	0.9969
11	43	0.29	0.9977	323	0.08	0.9994	48	1.70	0.9886
12	54	0.03	0.9998	353	0.17	0.9986	235	0.17	0.9986
13	80	0.06	0.9995	1000	0.48	0.9963	211	0.21	0.9982
14	48	0.31	0.9975	1000	0.35	0.9973	222	0.76	0.9940
15	13	0.05	0.9997	803	0.17	0.9985	240	0.27	0.9980

Note: MSE is a mean squared error.

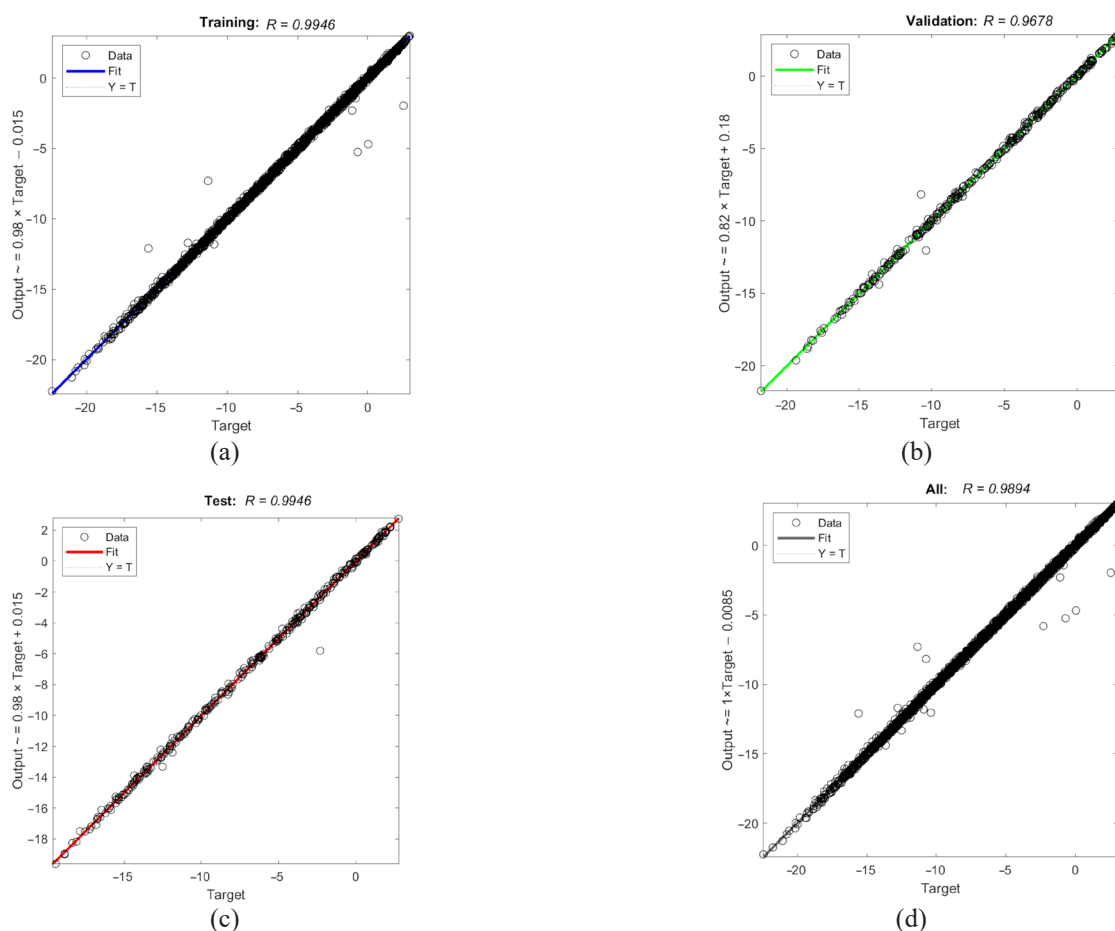


Fig. 4. The results of the selection of the neural network configuration: (a) on the learning curve (70% of the data), (b) on the test set (15% of the data), (c) on the control sample (15% of the data), (d) on all the data (100% of the data). Target is the target value of the principal profit, Data is the calculated points, Fit is the result of the neural network, $Y = T$ (Output = Target) is the perfect match line.

Table 3. Coefficients of the transfer function of the neural network

First hidden layer					Second hidden layer		
Neuron number	Coefficients				Neuron number	Coefficients	
	b	w_1	w_2	w_3		b	w
1	2.388	-1.982	-1.258	0.410	1	-0.381	-0.020
2	-2.198	1.085	-1.129	-2.321			0.027
3	-1.643	0.623	-0.406	0.549			-1.196
4	2.214	-2.470	0.227	-0.473			-0.027
5	0.186	-0.254	0.028	-1.003			0.223
6	0.168	0.531	0.207	-0.315			0.547
7	0.338	1.550	-1.577	-1.462			0.023
8	-1.475	-0.512	-0.040	-0.480			0.905
9	1.997	0.659	-2.912	0.074			-0.009
10	1.417	0.409	-0.742	-0.903			0.186
11	-1.433	-1.565	-2.107	1.744			-0.010
12	-2.498	-1.126	-0.720	1.040			-0.145

Note: b is the bias term of each perceptron, w_1 , w_2 , w_3 , w are weight vectors of each perceptron.

Based on the prototype, it is planned to create simulators for training production personnel, as well as integrated solutions for optimizing the operation of process units.

The production of cumene is large-scale, so the implementation of the results of this work in terms of the use of new digital technologies may be associated with certain difficulties due to lack of motivation, inertia and lack of obvious need to change the technological base.

Also the promotion of DTs in industry is strongly influenced by the shortage of integrated circuits and financial crises, during which the management seeks to maintain production, while avoiding risks associated with the introduction of innovative technologies and approaches in production. An important factor when creating DTs based on big data from manufacturing, is that the data generated must be professionally and efficiently processed and filtered for subsequent analysis; otherwise the results will be unreliable. There may also be uncertainties associated with errors in the operation of instrumentation, controllers, and actuators of the control system. A partial solution of this problem may be the involvement of a group of qualified specialists, consisting of programmers, technologists, and scientists for screening, classifying and filtering the meaningful data from the database.

A DT obtained using big data, based on a simulation model, cannot in principle take into account all the factors which impact a real plant. Therefore, the DT obtained in this way must be adapted to each specific industrial plant, training it further on data from a real plant.

Our proposed DT prototype can be used in the future to create simulators, useful for training personnel of cumene production.

Further research will be directed towards the creation of an aggregated cumene production twin. This is a cyberphysical system and is characterized by a continuous two-way data exchange with real plants [44]. Data exchange within a cyberphysical system can be organized using a blockchain platform which can serve as a data management tool within the company. With the ever-increasing need for connectedness and security, especially in the petrochemical industry, blockchain may provide the backbone of the manufacturing future [45].

DT creation principles

Based on our research, using the example of the process of liquid-phase alkylation of benzene with propylene, we established the following stages in creating a DT, also applicable for any petrochemical process:

1. The formation of database of information about the functioning of a technological object, which can be performed in two ways:

- collection of process parameters by processing mode sheets of production operators, or collecting data directly from SCADA of a technological facility;
- calculation of the basis process parameters (pressure, temperature, reaction time, reflux ratio, energy consumption, etc.) by modeling the process using specialized software.

2. Defining the preferred algorithm for training a neural network model and calculation of its basic parameters (number of neurons and layers, types of transfer functions, etc.).

3. Assessment of the adequacy of the chosen neural network model using statistical methods criteria.

4. Calculation of the parameters of transfer functions required to predict the optimal parameters of technological modes of production facilities.

5. Selection of an intelligent system (IC) for industrial process control: a prototype of a DT, taking into account the scope and parameters of the application.

6. Programming of an intelligent industrial process control system, testing, pilot tests at an industrial plant.

7. Performing stages 1–6 for all technological objects and production processes.

8. Creation of an aggregated production twin, including the developed DTs of related technological objects and their continuous data exchange with real installations, in order to clarify the functioning parameters.

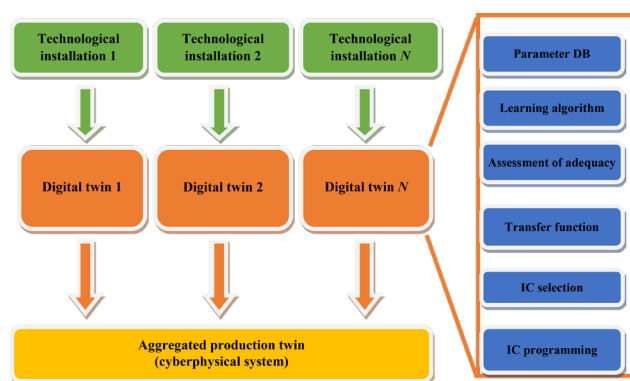


Fig. 5. Cyberphysical system creation algorithm.

CONCLUSIONS

The process of liquid-phase alkylation of benzene with propylene is one of the main large-scale petrochemical processes. At the same time, there is a need to create a cyber-physical system to control and continuously optimize production.

In this article we demonstrated an algorithm aimed at developing a digital production twin as the first step in creating a cyber-physical system. Using the results of the UniSim® Design simulation of the real plant a set of technological data was created and a neural network was built. This allows the economically optimal technological mode of the plant to be defined in online mode. In the process of forming the neural network, the principles of creating a digital duplicate of the process were established, and a prototype of the intelligent process control system was developed.

Given the importance of digital transformation, including the application of DTs and cyber-physical systems in industrial enterprises, the methodology developed to create a DT for the production of cumene by alkylation of benzene with propylene is also significant. The paper systematizes the principles of creating a DT production, as a comprehensive expert system of predictive analysis of production processes.

The practical application of the results of our study is to create a prototype of a DT based on a microcontroller for cumene production unit. A microcontroller control program based on neural network technology was created to enable online optimization of technological mode parameters to be carried out under continuous conditions.

It was shown that it is possible to form a technological database for training of DT in two ways. The first way consists in the processing of technological parameters, acquired from production. In the case of a lack of technological data, they can be obtained simulating the plant, for example, using UniSim® Design.

The implementation of the digital intelligent system will significantly reduce the response time of the operator or control system to changes in technological parameters. It will contribute to reduced costs and the number of measures required to optimize industrial technological processes, as well as improved efficiency and enhanced environmental friendliness of oil and gas chemical production.

Authors' contributions

K.G. Kichatov – writing and editing the text of the research article, methodology, hardware management, microcontroller programming (communication interface, neural network optimization).

T.R. Prosochkina – conceptualization, formal analysis, writing and editing.

I.S. Vorobyova – UniSim® Design simulation, neural network building and training, microcontroller programming.

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have influenced the work reported in this document.

REFERENCES

1. Popov N.A. Business process optimization in the digitalization era of production. *Strategic Decisions and Risk Management*. 2019;10(1):28–35. <https://doi.org/10.17747/2618-947X-2019-1-28-35>
2. Geng Z., Zhang Y., Li C., Han Y., Cui Y., Yu B. Energy optimization and prediction modeling of petrochemical industries: An improved convolutional neural network based on cross-feature. *Energy*. 2020;194(4):116851. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116851>
3. Cozmiuc D., Petrisor I. Industrie 4.0 by Siemens. *J. Cases Inf. Technol.* 2018;20(2):30–48. <https://doi.org/10.4018/JCIT.2018040103>
4. Ardito L., Petruzzelli A.M., Panniello U., Garavelli A.C. Towards Industry 4.0: Mapping digital technologies for supply chain management-marketing integration. *Bus. Process Manag. J.* 2019;25(2):323–346. <https://doi.org/10.1108/BPMJ-04-2017-0088>
5. Rindfleisch A., O'Hern M., Sachdev V. The Digital Revolution, 3D Printing, and Innovation as Data. *J. Product Innov. Manag.* 2017;34(5):681–690. <https://doi.org/10.1111/jpim.12402>
6. D'Ippolito B., Messeni Petruzzelli A., Panniello U. Archetypes of incumbents' strategic responses to digital innovation. *J. Intellectual Capital*. 2019;20(5):662–679. <https://doi.org/10.1108/JIC-04-2019-0065>
7. Theorin A., Bengtsson K., Provost J., Lieder M., Johnsson C., Lundholm T., et al. An event-driven manufacturing information system architecture for Industry 4.0. *Int. J. Prod. Res.* 2017;55(5):1297–1311. <https://doi.org/10.1080/00207543.2016.1201604>
8. Broekhuizen T.L.J., Broekhuis M., Gijsenberg M.J., Wieringa J.E. Introduction to the special issue – Digital business models: A multi-disciplinary and multi-stakeholder perspective. *J. Bus. Res.* 2021;122:847–852. <https://doi.org/10.1016/j.jbusres.2020.04.014>
9. Appio F.P., Frattini F., Petruzzelli A.M., Neirotti P. Digital Transformation and Innovation Management: A Synthesis of Existing Research and an Agenda for Future Studies. *J. Product Innov. Manag.* 2021;38(1):4–20. <https://doi.org/10.1111/jpim.12562>
10. Kholopov V.A., Antonov S.V., Kurnasov E.V., Kashirskaya E.N. Digital Twins in Manufacturing. *Russ. Engin. Res.* 2019;39(12):1014–1020. <https://doi.org/10.3103/S1068798X19120104>

11. Agrawal A., Gans J., Goldfarb A. *Prediction Machines: The Simple Economics of Artificial Intelligence*. Boston, Massachusetts: Harvard Business Review Press; 2018. 272 p.
12. Ceipek R., Hautz J., Petruzzelli A.M., De Massis A., Matzler K. A motivation and ability perspective on engagement in emerging digital technologies: The case of Internet of Things solutions. *Long Range Plann.* 2021;54(5):101991. <https://doi.org/10.1016/j.lrp.2020.101991>
13. Eggers J.P., Kaul A. Motivation and Ability? A Behavioral Perspective on the Pursuit of Radical Invention in Multi-Technology Incumbents. *Acad. Manage. J. (AMJ)*. 2018;61(1):67–93. <https://doi.org/10.5465/amj.2015.1123>
14. Libert B., Beck M., Wind Y. (Jerry). 7 Questions to Ask before Your Next Digital Transformation. *Harvard Bus. Rev.* 2016;12(7):11–13. URL: <https://hbr.org/2016/07/7-questions-to-ask-before-your-next-digital-transformation>. Accessed January 5, 2022.
15. Correani A., De Massis A., Frattini F., Petruzzelli A.M., Natalicchio A. Implementing a Digital Strategy: Learning from the Experience of Three Digital Transformation Projects. *Calif. Manag. Rev.* 2020;62(4):37–56. <https://doi.org/10.1177/0008125620934864>
16. Grieves M., Vickers J. Digital Twin: Mitigating Unpredictable, Undesirable Emergent Behavior in Complex Systems. In: Kahlen J., Flumerfelt S., Alves A. (Eds.). *Transdisciplinary Perspectives on Complex Systems*. Cham.: Springer; 2017. P. 85–113. https://doi.org/10.1007/978-3-319-38756-7_4
17. Negri E., Fumagalli L., Macchi M. A Review of the Roles of Digital Twin in CPS-based Production Systems. *Procedia Manuf.* 2017;11:939–948. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.198>
18. Zhou X., Eibeck A., Lim M.Q., Krdzavac N.B., Kraft M. An agent composition framework for the J-Park Simulator – A knowledge graph for the process industry. *Comput. Chem. Eng.* 2019;130(2):106577. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.106577>
19. Kockmann N. Digital methods and tools for chemical equipment and plants. *React. Chem. Eng.* 2019;4(9):1522–1529. <https://doi.org/10.1039/C9RE00017H>
20. Perno M., Hvam L., Haug A. Implementation of digital twins in the process industry: A systematic literature review of enablers and barriers. *Comput. Ind.* 2022;134:103558. <https://doi.org/10.1016/j.compind.2021.103558>
21. Hsu Y., Chiu J.M., Liu J.S. Digital Twins for Industry 4.0 and Beyond. In: *2019 IEEE International Conference on Industrial Engineering and Engineering Management (IEEM)*. IEEE; 2019. P. 526–530. <https://doi.org/10.1109/IEEM44572.2019.8978614>
22. Lu Y., Liu C., Wang K.I.K., Huang H., Xu X. Digital Twin-driven smart manufacturing: Connotation, reference model, applications and research issues. *Robot. Comput. Integr. Manuf.* 2020;61:101837. <https://doi.org/10.1016/j.rcim.2019.101837>
23. Durão L.F.C.S., Haag S., Anderl R., Schützer K., Zancul E. Digital Twin Requirements in the Context of Industry 4.0. In: Chiabert P., Boura A., Noë F., Ríos J. (Eds.). *Product Lifecycle Management to Support Industry 4.0. PLM 2018. IFIP Advances in Information and Communication Technology*. Cham.: Springer; 2018. V. 540. P. 204–214. https://doi.org/10.1007/978-3-030-01614-2_19
24. Kuehner K.J., Scheer R., Strassburger S. Digital Twin: Finding Common Ground – A Meta-Review. *Procedia CIRP*. 2021;104(11):1227–1232. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2021.11.206>
25. Adamenko D., Kunnen S., Pluhnu R., Loibl A., Nagarajah A. Review and comparison of the methods of designing the Digital Twin. *Procedia CIRP*. 2020;91:27–32. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.02.146>
26. Zweber J.V., Kolonay R.M., Kobryn P., Tuegel E.J. Digital Thread and Twin for Systems Engineering: Requirements to Design. In: *55th AIAA Aerospace Sciences Meeting*. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics; 2017. <https://doi.org/10.2514/6.2017-0875>
27. Schleich B., Anwer N., Mathieu L., Wartzack S. Shaping the digital twin for design and production engineering. *CIRP Annals*. 2017;66(1):141–144. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2017.04.040>
28. Zhou G., Zhang C., Li Z., Ding K., Wang C. Knowledge-driven digital twin manufacturing cell towards intelligent manufacturing. *Int. J. Prod. Res.* 2020;58(4):1034–1051. <https://doi.org/10.1080/00207543.2019.1607978>
29. Melesse T.Y., Di Pasquale V., Riemma S. Digital Twin Models in Industrial Operations: A Systematic Literature Review. *Procedia Manuf.* 2020;42:267–272. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.02.084>
30. Aghayarzadeh M., Alizadeh R., Shafiei S. Simulation and Optimization of Styrene Monomer Production Using Neural Network. *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*. 2014;11(1-Serial Number 1, January):30–41. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17355397.2014.11.1.3.2>
31. Alizadeh M., Sadrameli S.M. Modeling of Thermal Cracking Furnaces Via Exergy Analysis Using Hybrid Artificial Neural Network–Genetic Algorithm. *J. Heat Transfer*. 2016;138(4):042801. <https://doi.org/10.1115/1.4032171>
32. Xin S., Yingya W., Huajian P., Jinsen G., Xingling L. Prediction of Coke Yield of FCC Unit Using Different Artificial Neural Network Models. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*. 2016;18(3):102–109. URL: <http://www.chinarefining.com/EN/Y2016/V18/I3/102>
33. Meyers R.A. *Handbook of Petrochemicals Production Processes*. 1st ed. New York, Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill Education; 2005. 744 p.
34. Ananieva E.A., Egorova E.V., Larin L.B. Current status and future trends of combined process producing acetone and phenol. I. The market review and modern state phenol preparation processes. *Fine Chem. Technol.* 2007;2(2):27–43 (in Russ.).
35. Larin L.B., Egorova E.V., Ananieva E.A. Current status and future trends of combined process for producing acetone and phenol. II. Intensification methods of cumene oxidation process. *Fine Chem. Technol.* 2008;3(3):53–60 (in Russ.).
36. Pathak A.S., Agarwal S., Gera V., Kaistha N. Design and Control of a Vapor-Phase Conventional Process and Reactive Distillation Process for Cumene Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011;50(6):3312–3326. <https://doi.org/10.1021/ie100779k>
37. Zhai J., Liu Y., Li L., Zhu Y., Zhong W., Sun L. Applications of dividing wall column technology to industrial-scale cumene production. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015;102:138–149. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.06.020>
38. Chudinova A., Salischeva A., Ivashkina E., Moizes O., Gavrikov A. Application of Cumene Technology Mathematical Model. *Procedia Chem.* 2015;15:326–334. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.10.052>
39. Zarutskii S.A., Kichatov K.G., Nikitina A.P., Prosochkina T.P., Samoilov N.A. Simulation of the Process for Cumene Production by Alkylation of Benzene in Equilibrium Reactor. *Pet. Chem.* 2018;58(8):681–686. <https://doi.org/10.1134/S0965544118080212>

40. Mahmoudian F., Moghaddam A.H., Davachi S.M. Genetic-based multi-objective optimization of alkylation process by a hybrid model of statistical and artificial intelligence approaches. *Can. J. Chem. Eng.* 2022;100(1):90–102. <https://doi.org/10.1002/cjce.24072>

41. Sun X.Y., Xiang S.G. Product Distributions of Benzene Alkylation with Propylene Estimation Using Artificial Neural Network (ANN). *Adv. Mat. Res.* 2013;772:227–232. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.772.227>

42. Tikhonenkov A.S., Peresypkin A.V., Toporskaya A.S., Suloeva E.S. Modeling of measuring systems based on programmable debugging circuits Arduino. In: *2017 XX IEEE International Conference on Soft Computing and Measurements (SCM)*. IEEE; 2017. P. 519–521. <https://doi.org/10.1109/SCM.2017.7970636>

43. Vorobyova I.S., Kichatov K.G., Prosochkina T.R. *Neural network for determining the optimal parameters of the alkylation of benzene with propylene*. Computer program registration certificate RU 2020612986, 03.06.2020. Application № 2020612093 dated February 26, 2020 (in Russ.).

44. Prokhorov A., Lysachev M. *Digital Twin. Analysis, Trends, Global Experience*. 1st ed. Borovkov A. (Ed.). Moscow: AliancePrint; 2020. 401 p. (in Russ.). URL: https://datafinder.ru/files/new4/digital_twin_book.pdf

45. Mandolla C., Petruzzelli A.M., Percoco G., Urbinati A. Building a digital twin for additive manufacturing through the exploitation of blockchain: A case analysis of the aircraft industry. *Comput. Ind.* 2019;109:134–152. <https://doi.org/10.1016/j.compind.2019.04.011>

About the authors:

Konstantin G. Kichatov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Petrochemistry and Chemical Technology, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: kichatov_k@mail.ru. Scopus Author ID 54917537800, SPIN-код РИНЦ 7133-7325, <https://orcid.org/0000-0002-5614-3743>

Tatyana R. Prosochkina, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Petrochemistry and Chemical Technology, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: agidel@ufanet.ru. Scopus Author ID 6508101276, <https://orcid.org/0000-0003-0859-3595>

Irina S. Vorobyova, Master Student, Department of Petrochemistry and Chemical Technology, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: isvorobyeva@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0006-8254-1733>

Об авторах:

Кичатов Константин Геннадьевич, к.х.н., доцент, кафедра нефтехимии и химической технологии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, Республика Башкортостан, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: kichatov_k@mail.ru. Scopus Author ID 54917537800, SPIN-код РИНЦ 7133-7325, <https://orcid.org/0000-0002-5614-3743>

Просочкина Татьяна Рудольфовна, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой нефтехимии и химической технологии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, Республика Башкортостан, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: agidel@ufanet.ru. Scopus Author ID 6508101276, <https://orcid.org/0000-0003-0859-3595>

Воробьева Ирина Сергеевна, магистрант, кафедра нефтехимии и химической технологии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, Республика Башкортостан, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: isvorobyeva@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0006-8254-1733>

Поступила: 30.09.2022; получена после доработки: 29.01.2023; принята к опубликованию: 09.10.2023.
The article was submitted: September 30, 2023; approved after reviewing: January 29, 2023; accepted for publication: October 09, 2023.

The text was submitted by the authors in English
Edited for English language and spelling by Dr. David Mossop

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом
университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 31.10.2023.

Формат 60×90/8. Печать цифровая.

Уч.-изд. листов 11.25.

Тираж 100 экз. Заказ № 339.

Подписку на печатную версию журнала

Тонкие химические технологии = *Fine Chemical Technologies*
можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,
www.akc.ru.

Подписной индекс: **36924**.

Printed in MIREA – Russian Technological
University.

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

Signed to print on *October 31, 2023*.

Format 60×90/8. Digital print.

C.p.l. 11.25.

100 copies. Order no. 339.

Subscription to the

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = *Fine Chemical Technologies*
printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,
www.akc.ru.

Subscription index: **36924**.

