

**ДИНАМИКА СИСТЕМ,  
МЕХАНИЗМОВ И МАШИН**  
**DYNAMICS OF SYSTEMS,  
MECHANISMS AND MACHINES**

Издается с ноября 1995 года  
Выходит один раз в год

**2023**  
**Том 11, № 3**

Учредитель  
Омский государственный  
технический университет

Главный редактор  
В. Ф. Фефелов,  
и. о. ректора ОмГТУ

Редакционная коллегия:  
Е. Г. Андреева, доктор технических наук  
Ю. А. Бурьян, доктор технических наук  
А. В. Бубнов, доктор технических наук  
Л. Г. Варепо, доктор технических наук  
Е. Н. Ерёмин, доктор технических наук  
П. С. Ложников, доктор технических наук  
С. О. Подгорный, кандидат химических наук  
А. В. Зыкина, доктор физ.-мат. наук  
А. Г. Козлов, доктор технических наук  
И. В. Богачков, доктор технических наук  
В. А. Майстренко, доктор технических наук  
В. И. Трушляков, доктор технических наук

Ответственный секретарь  
И. М. Чумаченко, ведущий инженер  
научно-аналитического отдела ОмГТУ

Компьютерная верстка  
Ю. П. Шелехиной

Язык публикаций:  
русский, английский

Дата и номер договора о включении  
рецензируемого научного издания в систему  
Российского индекса научного цитирования:  
213-04/2014 от 14.04.2014

Адрес в РИНЦ:  
[http://elibrary.ru/title\\_about.asp?id=50500](http://elibrary.ru/title_about.asp?id=50500)

Адрес редакции:  
644050, г. Омск, пр. Мира, 11, каб. Г-209  
Контактный телефон:  
(3812) 65-35-36  
E-mail: [dynamics2016@omgtu.ru](mailto:dynamics2016@omgtu.ru)  
Телефон для рекламодателей: 65-35-36

© ОмГТУ, 2023

Подписано в печать 20.12.2023 г.  
Дата выхода в свет 22.12.2023 г.

Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Усл. печ. л. 3,0.  
Бумага офсетная.  
Тираж 300 экз. Заказ 84.

Отпечатано на дупликаторе  
в типографии ОмГТУ.  
644050, г. Омск, пр. Мира, 11; т. 23-02-12.

**СОДЕРЖАНИЕ**

**МАШИНЫ, ПРОЦЕССЫ И АГРЕГАТЫ. МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ  
И ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ**

**А. М. Бадамшин, В. С. Ковивчак, О. В. Дубовик, С. Н. Несов**  
Влияние мощного ионного пучка на морфологию  
поверхности и свойства изделий из серебра .....2

**Е. А. Рогачев, А. А. Каленчук, О. В. Кропотин, Е. А. Дроздова**  
Модификация линейного полиэтилена низкой плотности электропроводным  
техническим углеродом .....8

**А. Е. Шевченко, А. П. Солоненко, А. А. Матюшенко**  
Гранулированные костнопластические материалы на основе трикальция  
фосфата и волластонита .....11

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И СИСТЕМЫ**

**Е. О. Ахралович, Д. В. Юрпалова, А. В. Сырьева**  
Функциональный покров поверхности углеродного материала сибунит  
и нанесённых металлических катализаторов на его основе .....16

**В. Д. Бакулина, С. В. Корнеев, Т. К. Айтмукушева**  
Инфракрасная спектроскопия в оценке отработанных  
моторных масел .....20

**М. С. Делягина, А. В. Седанова, Л. Г. Пьянова**  
Изучение физико-химических свойств модифицированного фенолоксидами  
технического углерода марки П154 .....23

**Н. А. Дистергофт, В. Д. Бакулина, С. В. Корнеев**  
Изменение характеристик моторного масла при попадании топлива .....25

**А. Е. Земцов, В. В. Беликов**  
Полупроводниковые фотокатализаторы расщепления воды на основе систем  
CDS-GAAS .....28

**М. С. Красюк, Ю. Д. Лужбина, А. В. Мышляцев, С. О. Подгорный**  
Моделирование адсорбции бинарной газовой смеси .....31

**М. С. Красюк, Ю. Д. Лужбина, А. В. Мышляцев, С. О. Подгорный**  
Моделирование адсорбции бинарной газовой смеси в 2D-ПОРЕ .....36

**В. А. Мочалин, М. С. Делягина**  
Фрактальная размерность сорбционных материалов .....41

**В. В. Секацкая, А. М. Демин**  
Обзор технологических схем атмосферных колонн на установках первичной  
переработки нефти .....43

МАШИНЫ, ПРОЦЕССЫ И АГРЕГАТЫ. МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ  
И ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.762:539.121.8.04

DOI: 10.25206/2310-9793-2023-11-3-2-7

ВЛИЯНИЕ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ  
И СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ СЕРЕБРА

INFLUENCE OF A POWERFUL ION BEAM ON THE SURFACE MORPHOLOGY  
AND PROPERTIES OF SILVER PRODUCTS

А. М. Бадамшин<sup>1</sup>, В.С. Ковивчак<sup>2</sup>, О. В. Дубовик<sup>1</sup>, С. Н. Несов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

<sup>2</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск, Россия

A. M. Badamshin<sup>1</sup>, V. S. Kovivchak<sup>2</sup>, O. V. Dubovik<sup>1</sup>, S. N. Nesov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Omsk State Technical University, Omsk, Russia

<sup>2</sup>Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russia

**Аннотация.** В настоящей работе с использованием комбинации методов оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии проводится исследование влияния модификации серебряных изделий мощным ионным пучком наносекундной длительности на изменение морфологии их поверхностных слоёв и эксплуатационных свойств (склонность к чернению и образованию царапин). Установлено, что воздействие ионного пучка способствует существенному снижению количества царапин на поверхности серебряных изделий в процессе их ношения, что, предположительно, связано с изменением морфологии поверхности облученных образцов. Помимо этого, обнаружено, что воздействие мощного ионного пучка снижает скорость чернения серебра.

**Ключевые слова:** серебряные изделия, ионно-лучевая обработка, мощный ионный пучок, поверхность материалов.

**Abstract.** In this work, using a combination of optical, electron and atomic force microscopy methods, we study the effect of modifying silver products with a powerful nanosecond ion beam or changing the morphology of their surface layers and operational properties (susceptibility to blackening and scratching). It has been established that exposure to an ion beam contributes to a significant reduction in the number of scratches on the surface of silver items while they are worn, which is presumably due to a change in the morphology of the surface of the irradiated samples. In addition, it was discovered that exposure to a powerful ion beam reduces the rate of blackening of silver.

**Keywords:** silver products, ion beam treatment, powerful ion beam, surface of materials.

I. ВВЕДЕНИЕ

Ювелирные изделия из серебра получили широкое распространение ввиду сочетания более низкой в сравнении с другими драгоценными металлами стоимости и отличных эстетических свойств [1]. Вместе с тем изделия из серебра обладают некоторыми недостатками, главным из которых является склонность к чернению их поверхности в результате длительного взаимодействия с серосодержащими химическими элементами [2-3]. Помимо чернения, серебряные украшения не отличаются высокой стойкостью к образованию царапин, что связано с низким значением их твердости. Небольшие микрориски могут проследиваться на поверхности даже новых изделий, а в процессе ношения их размер становится виден человеческому глазу. Для снижения склонности к чернению серебра применяют покрытия из родия. При этом родиевые покрытия недолговечны и быстро подвергаются истиранию [4].

Одним из способов модификации структуры и свойств поверхностных слоёв металлов является их обработка ионными пучками различного состава, различной интенсивности и дозы облучения. При воздействии ионных пучков поверхностные слои материалов могут претерпевать изменения микроструктуры, морфологии, химического состава и кристаллического строения, что оказывает влияние на эксплуатационные свойства облученного материала. Наиболее существенные изменения вышеприведенных параметров происходят при облучении мощными ионными пучками (МИП) наносекундной длительности. В ряде работ [5-6] приведены результаты положительного влияния данного вида облучения на износостойкость и механические свойства различных сплавов. При этом работ, направленных на исследование изменения структуры и свойств ювелирных сплавов при обработке их поверхности МИП, в литературных источниках не обнаружено.

## II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью данной работы является исследование изменения морфологии поверхности и эксплуатационных свойств (склонность к чернению и образованию царапин) поверхностных слоёв изделий из серебра 925 пробы в результате их обработки мощным ионным пучком наносекундной длительности.

## III. ТЕОРИЯ

Объектом исследования являлось новое ювелирное изделие из серебра 925 пробы (92,5 % Ag). Перед обработкой ионным пучком изделие с целью удаления загрязнений промывалось в ультразвуковой ванне в этиловом спирте в течение 20 минут.

Облучение изделия проводилось с использованием мощного ионного пучка (МИП) на ускорителе «Темп» (Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск). Состав ионного пучка: 30% протонов и 70% ионов углерода. Параметры облучения были следующие: Энергия частиц  $E \sim 250$  кэВ, количество импульсов – 3, длительность одного импульса облучения  $\sim 60$  нс., плотность тока пучка  $\sim 150$  А/см<sup>2</sup>, доза облучения  $\sim 5 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>. Подобные режимы облучения обоснованы тем, что они гарантированно обеспечивают оплавление поверхности металлов с температурой плавления до 1300°C [7-8]. Для наглядного сравнения деградации поверхности изделия в процессе его последующего ношения облучался локальный участок поверхности (остальная часть поверхности была изолирована от воздействия пучка).

Исследование исходного и облученного участков поверхностей изделия при небольшом увеличении (до  $\times 500$  крат) проводилось на оптическом металлографическом микроскопе марки Carl Zeiss axio observer 1m. Данное исследование позволяет оценить линейные размеры и распределение рисок на поверхности образца. Детальное изучение морфологии поверхности исходного и облученного участков изделия проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) марки JEOL JCM-5700 и сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) марки Ntegra Prima.

## IV. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен фрагмент ювелирного изделия, включающий в себя исходную и облученную области. По микроизображению видно, что исходная поверхность характеризуется наличием большого количества хаотично ориентированных рисок, протяженность которых может достигать всей ширины участка изделия. На облученной поверхности данные риски отсутствуют, но детальный анализ её морфологии возможен лишь с использованием метода растровой электронной микроскопии.

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения поверхности серебрянного изделия в исходном состоянии (а, б) и после облучения МИП (в, г). На исходной поверхности помимо рисок, обнаруженных методом оптической микроскопии, прослеживается также большое количество мелких пор, размер которых составляет  $\sim 1$  мкм. Воздействие мощного ионного пучка приводит к существенному изменению морфологии поверхности. В первую очередь, это проявляется в отсутствии рисок. Их удаление при облучении МИП связано с оплавлением поверхности, в процессе которого происходит заплавление дефектных областей расплавом. Помимо удаления рисок, наблюдается некоторое уменьшение количества мелких пор. Кроме изменений, связанных с оплавлением дефектов после облучения МИП, на поверхности серебра наблюдается также формирование кратеров, диаметр которых в среднем составляет  $\sim 15$  мкм, а рельеф поверхности за участками кратеров становится волнообразным.

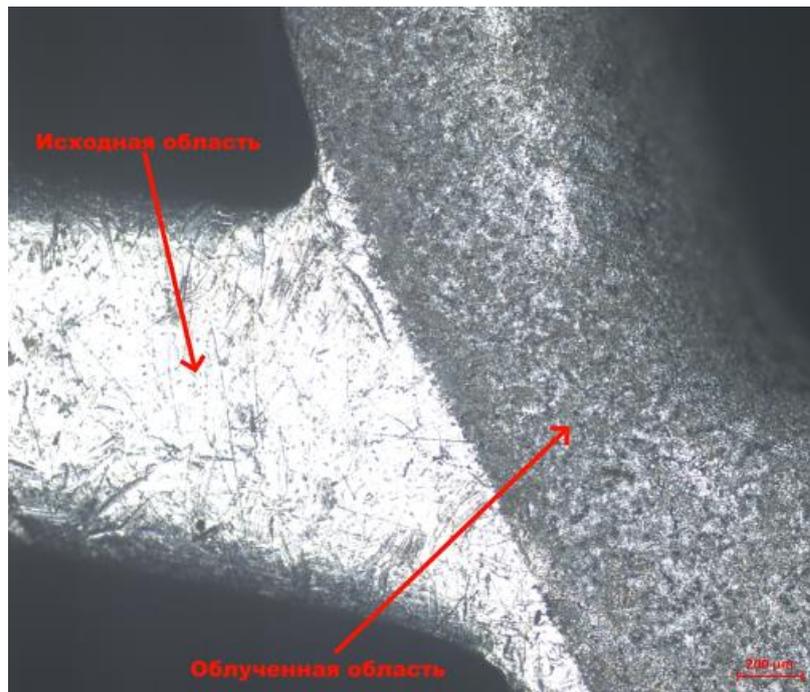


Рис. 1. Микроизображение поверхности серебряного изделия (исходная и облученная область)

Образование данного рельефа поверхности связано с плавлением поверхности при ударном воздействии пучка наносекундной длительности и последующей сверхбыстрой кристаллизацией расплава [9].

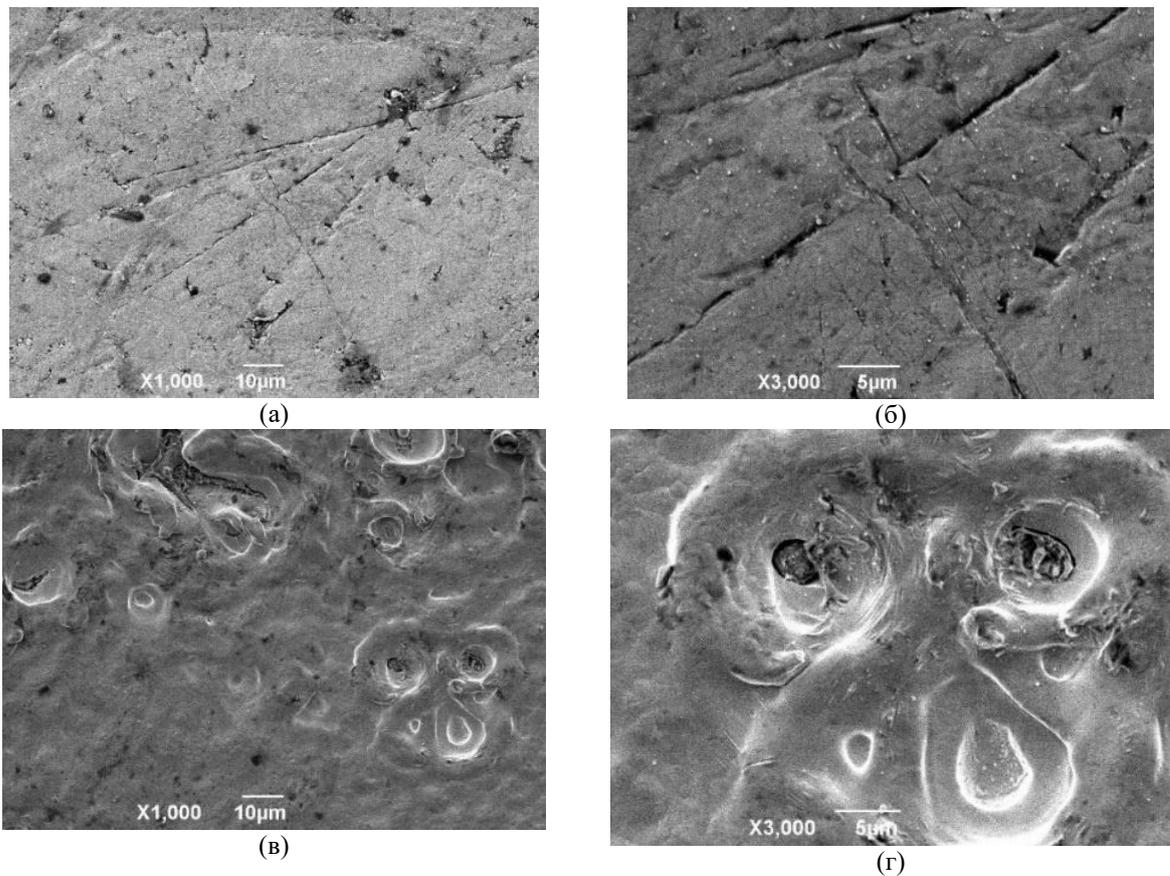


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности серебряного изделия: (а, б) – в исходном состоянии, (в, г) – после облучения МИП

На рис. 3 представлены фотографии исходного и облученного участков изделия после его ношения (а) в течение 5 дней, (б) в течение 15 дней. Фотографии поверхностей свидетельствуют о том, что после 5 дней на необлученных участках поверхности формируются отчетливые видимые риски, а цвет серебра приобретает темноватый оттенок. На необлученной поверхности изделия после 15 дней количество царапин значительно увеличивается. При этом на облученной поверхности отсутствуют видимые риски после 5 дней ношения, а после 15 дней их количество является незначительным. Наличие «потемнения» облученного участка поверхности не обнаружено.



а



б

Рис. 3. Фотографии облученного и исходного участков поверхности изделия после его ношения:  
(а) – в течении 5 дней, (б) – в течении 15 дней

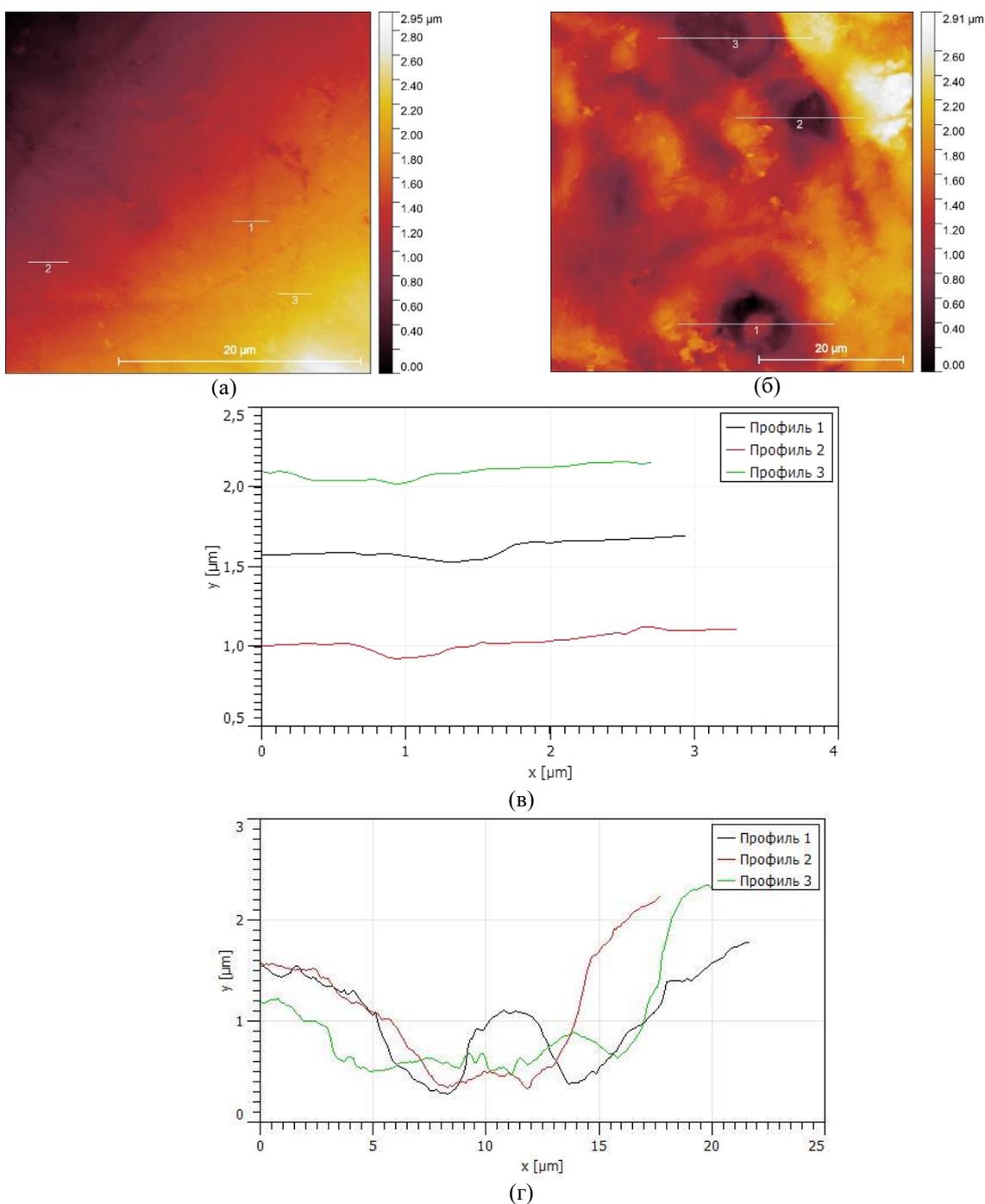


Рис. 4. Результаты исследования микрорельефа поверхности методом СЗМ:  
 (а) – исходный участок, (б) – облученный участок, (в) – профиль перепада микронеровностей для исходного участка, (г) – профиль перепада микронеровностей для облученного участка

Повышение стойкости модифицированного изделия к образованию царапин могло бы быть связано с увеличением твердости поверхностных слоёв модифицированного материала. Однако результаты определения микротвердости исходной и облученной поверхностей свидетельствуют о том, что воздействие МИП не приводит к её увеличению. Значение микротвердости для исходной и облученной поверхности находилось в диапазоне от 95 до 110 ед. HV при нагрузке на индентор 98.07 мН. Принимая во внимание отсутствие изменения микротвердости, можно предположить, что основная причина отсутствия видимых рисок на облученных участках изделия может быть связана с изменением топографии её поверхности.

На рис. 4 представлены СЗМ-изображения исходного (а) и облученного (б) участков изделия. По представленным изображениям, а также данным профилирования (рис. 4в, 4г) видно, что среднее значение ширины  $b$  и глубины  $h$  рисок на поверхности исходного образца многократно меньше ( $b \sim 1$  мкм,  $h \sim 0.2$  мкм) диаметра и глубины кратеров на облученной поверхности ( $d \sim 15$  мкм,  $h \sim 1.5$  мкм). При этом длина рисок существенно больше диаметра кратеров.

Исходя из этого, можно предположить, что формирование сложного волнообразного рельефа и наличие глубоких кратеров на облученной поверхности может являться «барьером» для распространения протяженных рисок на поверхности изделия.

#### В. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе проведено исследование изменения морфологии и эксплуатационных свойств изделия из серебра 925 пробы при модификации его поверхности мощным ионным пучком наносекундной длительности. Установлено, что облучение серебра тремя импульсами МИП (30%  $H^+$ +70%  $C^+$ ) с энергией частиц  $E \sim 250$  кэВ и плотностью тока пучка  $\sim 150$  А/см<sup>2</sup> приводит к изменению микрорельефа поверхности: оплавлению рисок и формированию кратеров. Экспериментально обнаружено, что облученная поверхность менее склонна к появлению видимых царапин в результате ношения изделия. Принимая во внимание, что средние значения микротвердости облученных и исходных поверхностей практически не отличаются, можно сделать предположение, что основной причиной отсутствия ярко выраженных протяженных царапин на поверхности облученного серебра является формирование волнообразного рельефа с наличием кратеров, глубина которых многократно превосходит глубину рисок. Помимо отсутствия видимых рисок, обнаружено, что облученные участки Ag менее склонны к чернению. Результаты исследования механизмов, способствующих повышению стойкости облученного серебра к чернению, будут представлены в дальнейших работах.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы развития ВУЗов «ПРИОРИТЕТ-2030».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мосин О. В., Игнатов И. Коллоидное серебро в бионанотехнологии // Биотехносфера. 2012. № 5-6 (23-24). С. 49–55.
2. Джурицкий К. Отечественные КМПП с предельной частотой 18 ГГц. Материалы, конструкции, технологии // Электроника: Наука, технология, бизнес. 2014. № 2 (133). С. 162–170.
3. Касатова Г. А., Фризюк А. В. Современные тенденции в изготовлении ювелирных изделий // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. 2016. Т. 2. С. 84–87.
4. Бушневская Е. В., Колодий-Гяжов Л. А. Применение декоративных покрытий для создания образности ювелирных украшений // Технология художественной обработки материалов : сб. тр. XVIII Всерос. науч.-практ. конф. и смотра-конкурса творческих работ студентов, аспирантов и преподавателей по направлению (Кострома, 12–15 окт. 2015 г.). Кострома : Изд-во Костромского гос. технолог. ун-та, 2015. С. 218–221.
5. Бадамшин А. М., Лептюк А. О. Исследование морфологии, химического состава и коррозионной стойкости твердого сплава «TiC - NiTi», модифицированного мощным ионным пучком // Омский научный вестник. 2022. № 2 (182). С. 33–37. DOI: 10.25206/1813-8225-2022-182-33-37.
6. Свойства поверхности титана VT1-0, модифицированной импульсным ионным пучком / И. П. Чернов, П. А. Белоглазова, Е. В. Березнеева [и др.] // Журнал технической физики. 2015. № 7 (85). С. 95–99.
7. Surface modification of aisi-4620 steel with intense pulsed ion beams / D. J. Rej, H. A. Davis, M. Nastasi. [et al.]. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1997. Vol. 127-128. P. 987–991. DOI: 10.1016/S0168-583X(97)00044-X.
8. Влияние ионного облучения на морфологию, элементный и химический состав поверхностных слоев безвольфрамовых твердых сплавов / А. М. Бадамшин, С. Н. Несов, В. С. Ковивчак, С. Н. Поворознюк, В. В. Акимов // Письма в Журнал технической физики. 2021. № 15 (47). С. 19–22. DOI: <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.15.51228.18783>.
9. Ковивчак В. С., Панова Т. В., Михайлов К. А. Формирование регулярных структур на поверхности металлов при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 1. С. 48–51.

## МОДИФИКАЦИЯ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫМ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

### MODIFICATION OF LOW DENSITY LINEAR POLYETHYLENE WITH ELECTRICALLY CONDUCTIVE CARBON BLACK

Е. А. Рогачев<sup>1</sup>, А. А. Каленчук<sup>1</sup>, О. В. Кропотин<sup>1</sup>, Е. А. Дроздова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

<sup>2</sup>ООО «Омск Карбон Групп», г. Омск, Россия

E. A. Rogachev<sup>1</sup>, A. A. Kalenchuk<sup>1</sup>, O. V. Kropotin<sup>1</sup>, E. A. Drozdova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Omsk State Technical University, Omsk, Russia

<sup>2</sup>ООО «Omsk Carbon Group», Omsk, Russia

**Аннотация.** Изучены электрофизические и механические свойства полимерных композиционных материалов на основе линейного полиэтилена низкой плотности с добавлением электропроводного технического углерода в диапазоне массовых концентраций 5 % – 20 %. Применена модифицированная технология термопрессования для изготовления образцов из термополимеров. Выявлено увеличение модуля Юнга при наполнении полимера техническим углеродом более чем в 2 раза. Установлен интервал порога перколяции 5 % – 10 %.

**Ключевые слова:** электропроводные полимерные композиты, технический углерод, полиэтилен

**Abstract.** The electrophysical and mechanical properties of polymer composite materials based on linear low-density polyethylene with the addition of electrically conductive carbon black in the range of mass concentrations of 5% – 20% have been studied. A modified thermal compression technology was applied to manufacture samples from thermopolymers. An increase in the Young's modulus was revealed when filling the polymer with technical carbon by more than 2 times. The percolation threshold interval of 5% – 10% is set.

**Keyword:** electrically conductive polymer composites, carbon black, polyethylene

#### I. ВВЕДЕНИЕ

Проводящие полимерные композиционные материалы широко применяются в различных областях, например, в качестве материалов для защиты от электромагнитных помех [1, 2], самовосстанавливающихся материалов для устройств накопления энергии [3, 4], как альтернатива стали в строительных и инженерных конструкциях [5, 6], при изготовлении трубопроводов [7]. В последнее время особый интерес вызвало использование электропроводных композитов в системах терморегулирования: предохранительных клапанах батарей, сбрасываемых предохранителях, датчиках температур и саморегулирующихся нагревательных устройствах [8, 9].

Композиты на основе полиэтилена стали популярными благодаря присущим большинству видов полиэтилена свойствам, таким как низкая стоимость, пластичность, малый вес, прочность, устойчивость к коррозии. Однако полиэтилен обладает низкой теплопроводностью и электрической проводимостью, что ограничивает применение для регулирования температуры.

Оптимизировать заданные свойства полимерных композитов можно путем добавления наполнителей. Полимерный композит на основе полиэтилена с добавлением технического углерода считается одним из наиболее перспективных терморезистивных материалов [10]. Свойства композитов зависят не только от материалов, входящих в композит, но и от технологии изготовления образцов.

#### II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью данной работы является исследование влияния электропроводного технического углерода на электрофизические и механические свойства полимерных композитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности, а также обеспечение однородности получаемых образцов для лабораторных исследований путем модификации технологии компрессионного формования.

#### III. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования в работе являются полимерные композиты на основе линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) RM3845UV (ТУ 20.16.10-236-00203335-2019), модифицированные электропро-

водной маркой технического углерода серии OMCARB CH600 (ТУ). В работе исследовались композиционные материалы, с содержанием массовых долей ТУ 5, 10, 15, 20 %.

Перед изготовлением композиционного материала, с целью удаления адсорбированной влаги на поверхности исходных материалов, проводилась их предварительная термическая обработка, а именно: гранулы полиэтилена просушивались в термощкафу при температуре 60 °С в течение 6 часов, гранулированный ТУ просушивался в муфельной печи при температуре 120 °С в течение 5 часов. Для механической активации гранулы ЛПЭНП и ТУ агрегировали в шаровой мельнице в течение 60 минут со скоростью 200 об/мин. Изготовление образцов осуществлялось двойным экструдированием на лабораторном экструдере SCAMEX RHEOSCAM Micro-extruder в одношнековой конфигурации.

Доступное технологическое обеспечение эксперимента позволяло формировать образцы по технологии горячего прессования. Однако для получения однородного материала требовался подбор параметров воздействия: температуры нагревания, времени выдержки в форме, прикладываемого давления. На начальном этапе использовались режимы, применяемые для изготовления образцов из эластомеров, а именно: формование и отвердевание материала достигалось при пошаговом повышении давления до 4.4 ГПа с шагом в 650 МПа и выдержкой в течение 10 сек на каждом шаге. При использовании данного метода изготовления образцы содержали значительное количество пустот. Модификация технологии прессования позволила получить композиционные материалы с однородной структурой в сравнении с предыдущими результатами.

Для исследования свойств полученных композитов формовали образцы методом компрессионного прессования на прессе JOOS LAP 40 по следующей технологии, которая была модифицирована относительно традиционной технологии, применяемой ранее.

1. Предварительный нагрев форм до 210 °С.
2. Выдержка нагретых форм при температуре 210°С в течение 5 минут.
3. Помещение материала в форму.
4. Выдержка материала в закрытой форме без давления в течение 10 минут.
5. Увеличение давления до 650 МПа.
6. Сброс давления через 5 с.
7. Охлаждение вместе с термопрессом до 45 °С.

Удельное объемное электрическое сопротивление композитов измеряли милли-тераомметром Milli TO-3 (ASTM D 991-89). Полученные в ходе прессования образцы квадратной формы со стороной 150 мм и толщиной 2 мм для измерения электросопротивления помещались между плоскими параллельными электродами милли-тераомметра, находящимися на расстоянии 50 мм друг от друга. Образцы фиксировали в трех разных положениях.

Испытания композитов на растяжение проводили на разрывной машине Zwick/Roell (ГОСТ 11262-2017).

#### IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений характеристик электрофизических и механических свойств исследуемых композитов представлены в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1  
СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛПЭНП – ТУ

Содержание технического углерода, масс, %	Удельное сопротивление, Ом*м	Модуль Юнга, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %
0	$>9.6 \times 10^{13}$	500±90	23.5±0.6	19.8±1.3	1210±70	1200±70
5	$>9.6 \times 10^{13}$	1010±50	27.9±0.6	13±6	600±290	14.3±0.5
10	53.9±1.3	1040±70	23.5±4.0	7.8±0.7	31±6	7.5±1.6
15	14.1±0.6	970±110	25.5±2.6	8.6±0.5	12.5±3.9	6.7±0.7
20	0.130±0.013	1180±120	30.0±2.7	10.1±1.1	9.8±3.6	6.7±1.3

Электрическое сопротивление в ненаполненном полиэтилене и в композитах, содержащих 5 % ТУ, превышает предел измерения милли-тераомметра. При введении ТУ в полимерную матрицу модуль Юнга существенно возрастает. При добавлении малой концентрации ТУ (5%) прочность при растяжении возрастает, при 10% концентрации наполнителя характеристика не изменяется относительно ненаполненного полиэтилена, с последующим возрастанием доли ТУ прочность при растяжении увеличивается. Введение наполнителей 5 % и 10 % прочность при разрыве уменьшается с возрастанием концентрации, но при содержании ТУ 15 % и 20 % с увеличением концентрации прочность при разрыве увеличивается. Относительное удлинение при разрыве и при максимальной нагрузке снижаются с возрастанием содержания наполнителя. При этом, начиная с концентрации наполнителя 10 %, меняется характер поведения образцов во время испытания

на разрыв, а именно: ненаполненный полиэтилен, а также композит ЛПЭНП-5%ТУ ведут себя как пластичный материал, а именно: в процессе испытания происходит формирование шейки. На образцах с концентрацией наполнителя выше 10 % характер поведения соответствует хрупким материалам, для которых шейка не образуется.

Применение технологии горячего прессования с пошаговым повышением давления для используемого в эксперименте ЛПЭНП приводит к образованию большого числа пустот. Вероятно, это вызвано двумя факторами. Первый заключается в локальном расширении полимера, при котором происходит выход материала через облойные канавки, а при последующем охлаждении заполнение сформированных пустот не происходит. Вторая возможная причина связана с конвективными потоками растворенных газов и материала смазки форм. Модификация технологии получения образцов для лабораторных исследований, а именно значительное снижение времени компрессионного воздействия на материал, позволила устранить данные факторы и обеспечить объемную однородность материала.

В исследуемых композиционных материалах добавление технического углерода в качестве наполнителя с концентрацией 10 % наблюдается резкое снижение удельного сопротивления, что свидетельствует о достижении порога перколяции. Однако обеспечение электропроводности линейного полиэтилена низкой плотности путем введения электропроводного технического углерода повышает жёсткость получаемого композита в 2 раза, а также снижает относительное удлинение при максимальной нагрузке в 84 раза. При этом относительное удлинение при максимальной нагрузке для композитов с концентрацией наполнителя более 10 % существенно не отличается.

#### V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модификация технологии прессования с нагревом для исследуемых композитов на основе ЛПЭНП обеспечила формирование однородного композиционного материала.

При наполнении линейного полиэтилена низкой плотности электропроводным техническим углеродом СН600, наблюдается качественное изменение физико-механических свойств в диапазоне концентраций 5 – 10 %, в том числе появлению электропроводности, величина которой позволяет отнести разработанные композиты к категории электропроводных материалов. Скачкообразное увеличение электрической проводимости материала в исследуемом диапазоне концентраций наполнителя, а также значительное повышение жесткости и снижение эластичности материала указывают на необходимость проведения дополнительных исследований с целью уточнения концентрации наполнителя, приводящей к достижению перколяционного эффекта. Тем не менее полученный композиционный материал ЛПЭНП-10%ТУ обладает необходимым набором свойств, позволяющим рекомендовать его в качестве электропроводного ПКМ электротехнического и радиотехнического назначения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Structural Design Strategies of Polymer Matrix Composites for Electromagnetic Interference Shielding: A Review / C. Liang, Z. Gu, Y. Zhang [et al.] // *Nano-Micro Lett.* 2021. Vol. 13, no 1. P. 181. DOI: 10.1007/s40820-021-00707-2.
2. External field-assisted techniques for polymer matrix composites with electromagnetic interference shielding / C. Liang, H. Qiu, Y. Zhang [et al.] // *Science Bulletin.* 2023. Vol. 68, no. 17. P. 1938–1953. DOI: 10.1016/j.scib.2023.07.046.
3. Self-Healing Materials for Energy-Storage Devices / W. Mai, Q. Yu, C. Han [et al.] // *Advanced Functional Materials.* 2020. Vol. 30, no. 24. P. 1909912. DOI: 10.1002/adfm.201909912.
4. Huynh T.-P., Sonar P., Haick H. Advanced Materials for Use in Soft Self-Healing Devices // *Advanced Materials.* 2017. Vol. 29. no. 19. P. 1604973. DOI: 10.1002/adma.201604973.
5. Fatigue and Durability of Laminated Carbon Fibre Reinforced Polymer Straps for Bridge Suspenders / F. Baschnagel, R. Härdi, Z. Triantafyllidis [et al.] // *Polymers.* 2018. Vol. 10, no. 2. P. 169. DOI: 10.3390/polym10020169.
6. Pemberton R., Graham-Jones J. 12 - Application of composite materials to yacht rigging // *Marine Applications of Advanced Fibre-Reinforced Composites.* Woodhead Publishing, Cambridge, 2016. P. 279–294. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-250-1.00012-0>.
7. Study of physicochemical properties of polyethylene gas pipelines material with a prolonged service life / K. V. Gogolinskiy, A. A. Vinogradova, T. N. Kopylova [et al.] // *International Journal of Pressure Vessels and Piping.* 2022. Vol. 200. P. 104825. DOI: 10.1016/j.ijpvp.2022.104825.
8. Pyroresistivity in conductive polymer composites: a perspective on recent advances and new applications / Y. Liu, H. Zhang, H. Porwal [et al.] // *Polymer International.* 2019. Vol. 68, no. 3. P. 299–305. DOI: 10.1002/pi.5735.
9. Alqahtani A. A., Bertola V. Polymer and Composite Materials in Two-Phase Passive Thermal Management Systems: A Review // *Materials.* 2023. Vol. 16, no. 3. P. 893. DOI: 10.3390/ma16030893.
10. A Review of Polymer Composites Based on Carbon Fillers for Thermal Management Applications: Design, Preparation, and Properties / Y.-J. Kwon, J.-B. Park, Y.-P. Jeon [et al.] // *Polymers.* 2021. Vol. 13, no. 8. P. 1312. DOI: 10.3390/polym13081312.

## ГРАНУЛИРОВАННЫЕ КОСТНОПЛАСТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЯ ФОСФАТА И ВОЛЛАСТОНИТА

## GRANULAR OSTEOPLASTIC MATERIALS BASED ON TRICALCIUM PHOSPHATE AND WOLLASTONITE

А. Е. Шевченко, А. П. Солоненко, А. А. Матюшенко  
*Омский государственный медицинский университет, г. Омск, Россия*

A. E. Shevchenko, A. P. Solonenko, A. A. Matyushenko  
*Omsk State Medical University, Omsk, Russia*

**Аннотация.** Важным направлением современного материаловедения является разработка синтетических препаратов для костной пластики, обеспечивающих постепенное восстановление поврежденных твердых тканей. В данной работе по эмульсионной технологии получена серия керамических гранулированных материалов с варьируемым содержанием трикальция фосфата и волластонита. Показано, что частицы имеют сферическую форму, характеризуются полидисперсным составом (0.1 – 4 мм) и открытой пористостью в интервале 50 – 56 %. Данные характеристики позволят использовать разрабатываемые материалы в челюстно-лицевой хирургии, травматологии и ортопедии для восстановления костных дефектов любой сложной формы и локализации.

**Ключевые слова:** биоматериалы, гранулы, трикальция фосфат, волластонит

**Abstract.** An important area of modern materials science is the development of synthetic materials for bone grafting, providing gradual restoration of damaged hard tissues. In this work, a series of ceramic granular materials with varying contents of tricalcium phosphate and wollastonite were obtained using emulsion technology. It is shown that the synthesized particles have a spherical shape, polydisperse composition (0.1 – 4 mm) and open porosity in the range of 50 – 56%. These characteristics will make it possible to use the developed materials in maxillofacial surgery, traumatology and orthopedics to restore bone defects of any complex shape and location.

**Keyword:** biomaterials, granules, tricalcium phosphate, wollastonite.

### I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для заполнения и восстановления костных дефектов в медицине широко используются синтетические керамические биоматериалы. Они не содержат компонентов биологического происхождения, что исключает риск переноса инфекций и/или вирусов, а также обладают высокой биосовместимостью и биоактивностью [1]. Большинство известных биоматериалов состоят главным образом из фосфатов кальция (ФК), чаще всего гидроксиапатита (ГА,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) или трикальция фосфата (ТКФ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) в силу близости их химического и фазового состава к минеральной составляющей костной ткани и способности проявлять остеоиндуктивные свойства [2, 3]. Однако в ряде клинических случаев их применение ограничено вследствие несоответствия кинетики биорезорбции компонентов материала скорости образования костной ткани *de novo* [3].

Регулирование процесса деградации возможно за счет модифицирования материалов различными биосовместимыми веществами, способными участвовать в репаративных процессах костной ткани. В их число входят силикаты кальция (СК), которые активно исследуются как стимуляторы ангио- и остеогенеза. Также известно, что силикат-ионы ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) участвуют в формировании органической матрицы кости, инициируют процессы минерализации и ускоряют усвоение кальция [4].

Предполагается, что костнопластические материалы, состоящие из смесей фосфатов и силикатов кальция, в зависимости от пропорции компонентов, будут иметь различную скорость деградации в организме человека. Это позволит подбирать оптимальный состав в зависимости от особенностей клинического случая и

возраста пациента. Таким образом, перспективно создание керамических гранул с варьируемой пропорцией фосфата и силиката кальция.

## II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Задача данной работы – получение и физико-химическое исследование керамических гранул с варьируемым содержанием трикальция фосфата и волластонита (ВТ,  $\text{CaSiO}_3$ ).

## III. ТЕОРИЯ

По реакциям осаждения (1 – 2) и (3 – 4) проводили синтез порошков ТКФ и ВТ, соответственно. Затем их механически смешивали в массовых пропорциях ТКФ/ВТ 80/20, 60/40, 40/60 и 20/80 и использовали для формования гранул.

- (1)  $3 \text{CaCl}_2 + 2 \text{K}_2\text{HPO}_4 + m \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} + 4 \text{KCl} + 2 \text{HCl}$ ,
- (2)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + m \text{H}_2\text{O} \uparrow$ ,
- (3)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaOH}$ ,
- (4)  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \beta\text{-CaSiO}_3 + n \text{H}_2\text{O} \uparrow$ .

Для получения гранул керамические порошки с заданным массовым соотношением ТКФ/ВТ смешивали с водным раствором желатина 15 масс. %, разогретого до 40 °С, в пропорции 1 : 1.2 - 1.8 г/мл и перемешивали до получения однородной суспензии, которую затем прикапывали в растительное масло, перемешиваемое при помощи магнитной мешалки со скоростью 1000 об/мин. Образовавшиеся под действием центробежной силы гранулы охлаждали, отмывали от масла изопропиловым спиртом, высушивали при комнатной температуре. Затем для удаления связующего компонента и получения керамических частиц, состоящих только из  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\alpha\text{-CaSiO}_3$ , образцы прокаливали на воздухе при температуре 1250 °С в течение 2 часов в муфельной печи «LF-7/13-G1» (АО «ЛОИП»).

Фазовый состав полученных гранул исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА), который выполняли на дифрактометре «XRD-7000» (Shimadzu). Дифрактограммы расшифровывали в программном комплексе «Sleve+» с использованием базы данных «ICDD PDF-4+» 2022 г. ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «ФТ-801» (Simex) в области от 4000 до 500  $\text{cm}^{-1}$  (в виде таблеток с KBr). Обработку и расшифровку спектров проводили с использованием программы «ZaIR 3.5». Дисперсный состав гранул определяли при помощи ситового анализа путем рассева образцов на серии лабораторных сит с размерами ячеек от 0.1 до 4 мм. Пористость гранул определяли пикнометрическим методом.

## IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Полученные материалы представляют собой набор сферических гранул различного диаметра (от 100 мкм до 4 мм). На рис. 1 показано, что основная фракция имеет размеры от 1 до 2 мм. Открытая пористость гранул находится в интервале 50 – 56 % (табл. 1).

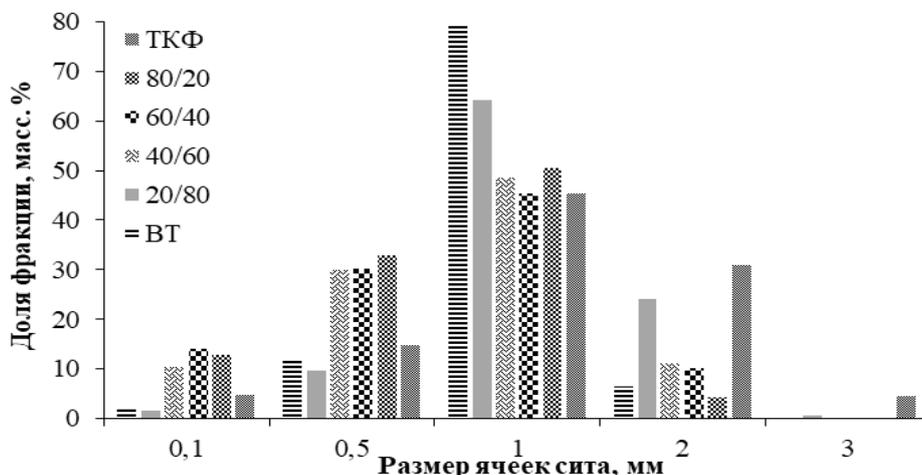


Рис. 1. Дисперсный состав гранул с варьируемой пропорцией ТКФ и ВТ

ТАБЛИЦА 1  
ОТКРЫТАЯ ПОРИСТОСТЬ ГРАНУЛ

ТКФ/ВТ, масс.%	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
П, %	50.4 ± 1.4	50.3 ± 2.3	51.7 ± 2.5	53.5 ± 1.9	53.7 ± 3.1	55.7 ± 2.6

Для определения фазового состава гранул проведено их исследование методом РФА. Дифрактограммы всех образцов представлены на рис. 2.

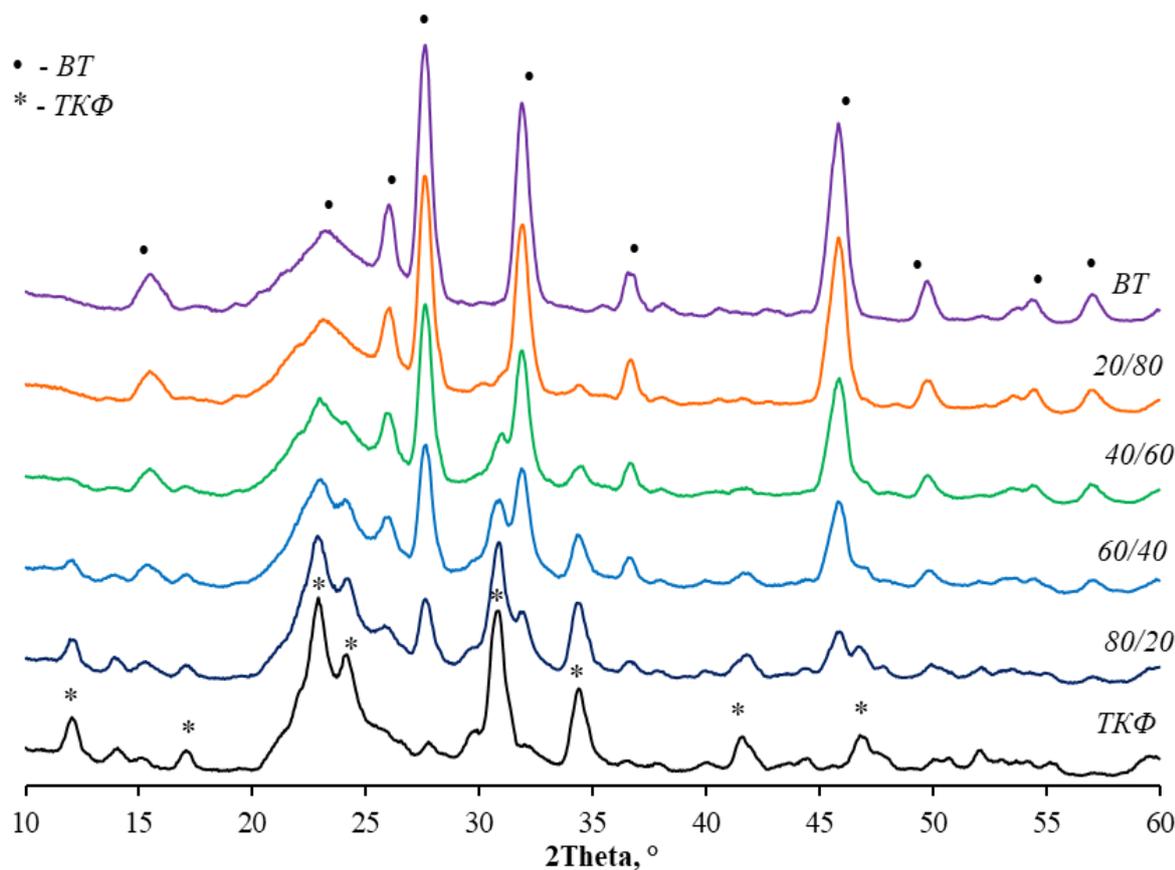


Рис. 2. Дифрактограммы гранул с варьируемой пропорцией ТКФ и ВТ

Установлено присутствие в составе гранул фаз  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (карточка № 04-018-9895 «ICCD PDF-4+») и  $\alpha$ - $\text{CaSiO}_3$  (карточка № 01-076-0925 «ICDD PDF-4+»). Отмечается, что интенсивность рефлексов, характерных для  $\alpha$ -ТКФ (22.95, 24.15, 30.8, 34.45, 41.75, 47.05 по  $2\Theta$ ) закономерно возрастает по мере увеличения его содержания в составе образцов, а пики, соответствующие  $\alpha$ -ВТ (15.9, 26.15, 27.65, 32.73, 36.9, 45.9, 50.05, 57.15 по  $2\Theta$ ), наоборот, становятся менее выраженными.

Результаты РФА согласуются с данными ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектры исследуемых образцов показаны на рис. 3. На присутствие  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в составе гранул указывают полосы валентных колебаний связей О-Р-О и Р-О, которые проявляются при 555, 575, 583, 597  $\text{cm}^{-1}$  и 963, 985, 1025  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно [5, 6]. Моды колебаний, характерные для  $\alpha$ - $\text{CaSiO}_3$  также фиксируются в ИК-спектрах: при 563  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются деформационные колебания  $\text{O-Si-O}$ , максимум при 719  $\text{cm}^{-1}$  характеризуется валентными колебаниями связей  $\text{Si-O}(\text{Si})$  в кольце, валентные колебания несвязанных группировок  $\text{Si-O}$  проявляются при 922, 941 и 991  $\text{cm}^{-1}$ , полосы при 1074 и 1092  $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным симметричным колебаниям мостиков  $\text{Si-O}(\text{Si})$  [7]. Все пики идентифицированы.

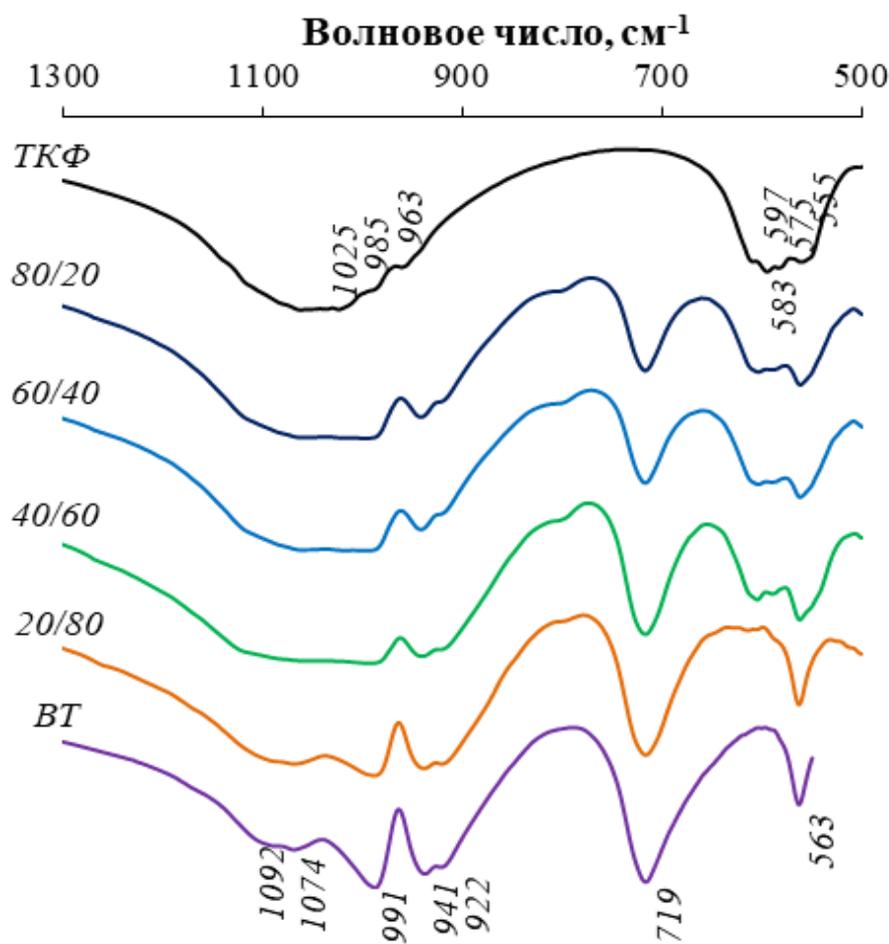


Рис. 3. ИК-спектры гранул с различной пропорцией ТКФ и ВТ

Не обнаружено присутствия каких-либо фаз, помимо  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\alpha$ - $\text{CaSiO}_3$ . Аналогично рефлексам на дифрактограммах, интенсивность полос поглощения группировок, входящих в состав каждого из компонентов, изменяется соответственно его содержанию в материале.

#### V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фосфаты и силикаты кальция являются соединениями, совместимыми с твердыми тканями человека, поэтому они входят в состав ряда коммерчески доступных материалов для костной пластики. Однако, неизвестны препараты, которые бы включали одновременно оба типа солей, в частности  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CaSiO}_3$ . Ввиду того, что ВТ имеет большую растворимость по сравнению с ТКФ, предполагается, что объединение названных соединений в одном материале позволит создать композиты с новыми полезными свойствами.

В данной работе синтетические порошки  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\beta$ - $\text{CaSiO}_3$  смешивали в различных пропорциях (от 80/20 до 20/80 масс.%) и использовали для формования гранул по суспензионной технологии. Полученные образцы прокаливали на воздухе для удаления связующего полимера и спекания керамических частиц. В результате получена серия гранулированных материалов с различным содержанием  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CaSiO}_3$  в  $\alpha$ -модификации. На фазовый переход ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) в ходе термообработки указывают данные РФА и ИК-Фурье-спектроскопии: на дифрактограммах и ИК-спектрах всех композитных материалов присутствуют пики псевдоволластонита ( $\alpha$ - $\text{CaSiO}_3$ ) и  $\alpha$ -ТКФ. Интенсивность рефлексов фаз пропорциональна их содержанию в исходной порошковой смеси.

Полученные материалы представляют собой пористые сферы белого цвета, размеры которых варьируют в диапазоне от 100 мкм до 4 мм. Полидисперсность гранул может позволить выполнять рыхлое заполнение костных дефектов любых сложных форм и размеров. Открытая пористость образцов составляет 50 – 56 %, что обеспечит их смачивание физиологическими жидкостями, проникновение в материал сосудов и клеток, а также прорастание костной ткани *in vivo*.

## VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из синтетических порошков трикальция фосфата и волластонита, смешанных в пропорции от 80/20 до 20/80, по эмульсионной технологии с последующим прокаливанием получена серия гранулированных материалов. По данным РФА и ИК-Фурье-спектроскопии гранулы включают фазы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CaSiO}_3$  в  $\alpha$ -модификации. Гранулы имеют сферическую форму, полидисперсный состав (от 100 мкм до 4 мм с преобладающей фракцией с диаметрами 1 – 2 мм) и открытую пористость в интервале 50 – 56 %.

Разрабатываемые керамические материалы перспективны для использования в травматологии, ортопедии, челюстно-лицевой хирургии и стоматологии для заполнения и восстановления костных дефектов различных форм и размеров.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят директора НОРЦ «Нанотехнологии» ОмГТУ, к.т.н. Е.А. Рогачева и доцента кафедры «Физика» ОмГТУ, к.п.н. Д.А. Полонянкина за помощь в выполнении рентгенофазового анализа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite obtained from eggshell via the hydrothermal process and the precipitation method / S.-C. Wu, H.-C. Hsu, H.-F. Wang [et al.] // *Molecules*. 2023. Vol. 28, no. 13. P. 4926. DOI: 10.3390/molecules28134926.
2. Al Bahrawy M. Hydroxyapatite as a biomaterial to improve stem cell-related tissue engineering // *Biomedical Journal of Scientific and Technical Research*. 2020. Vol. 25, no. 3. P. 19209–19226. DOI: 10.26717/BJSTR.2020.25.004212.
3. Баринов С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // *Успехи химии*. 2010. Т. 79, № 1. С. 15–32.
4. Wu C., Chang J. A review of bioactive silicate ceramics // *Biomedical Materials*. 2013. Vol. 8, no. 3. P. 032001. DOI: 10.1088/1748-6041/8/3/032001.
5. Vechietti F. A., Marques D., Muniz N. O., Santos L. A. Fibers obtaining and characterization using poly (lactic-co-glycolic acid) and poly (isoprene) containing hydroxyapatite and  $\alpha$ -TCP calcium phosphate by electrospinning method // *Key Engineering Materials*. 2015. Vol. 631. P. 173–178.
6. Motisuke M., Carrodeguas R. G., Zavaglia C. A. C. Si-tricalcium phosphate cement: preparation, characterization and bioactivity in SBF // *Material Research*. 2011. Vol. 14, no. 4. P. 493–498. DOI: 10.1590/S1516-14392011005000065.
7. Sitarz M., Mozgawa W., Handke M. Vibrational spectra of complex ring silicate anions - method of recognition // *Journal of Molecular Structure*. 1997. Vol. 404, no. 1-2. P. 193–197.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И СИСТЕМЫ

УДК 378:004

DOI: 10.25206/2310-9793-2023-11-3-16-19

### ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ПОКРОВ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА СИБУНИТ И НАНЕСЁННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

### FUNCTIONAL SURFACE COATING OF THE CARBON MATERIAL SIBUNIT AND SUPPORTED METAL CATALYSTS BASED ON IT

Е. О. Ахралович<sup>1,2</sup>, Д. В. Юрпалова<sup>2</sup>, А.В. Сырьева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

<sup>2</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, г. Омск, Россия

E. O. Akhralovich<sup>1,2</sup>, D. V. Yurpalova<sup>2</sup>, A. V. Syrieva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Omsk State Technical University, Omsk, Russia

<sup>2</sup>Center of New Chemical Technologies BIC, Boreskov Institute of Catalysis, Omsk, Russia

**Аннотация.** Проведена O-функционализация поверхности углеродного мезопористого носителя Сибунит азотной кислотой и приготовлены Pd/C и Zn/C образцы катализаторов методом пропитки по влагеёмкости водными растворами нитратных солей палладия и цинка при варьировании температуры восстановительной обработки в водороде. Проведен количественный анализ кислородсодержащих функциональных групп методом потенциометрического титрования по Боэму. Установлено, что результаты титрования хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии подобных образцов и показывают, что закрепление палладия на поверхности Сибунита происходит преимущественно с участием карбоксильных групп, а закрепление цинка – с участием фенольных.

**Ключевые слова:** O-функционализация поверхности, потенциометрическое титрование, Сибунит, палладий, кислородсодержащие группы, катализаторы

**Abstract:** Surface O-functionalization of the carbon mesoporous support Sibunit with nitric acid was carried out and Pd/C and Zn/C catalyst samples were prepared by incipient wetness impregnation with aqueous solution of palladium and zinc nitrates varying the temperature of the reduction treatment in hydrogen. A quantitative analysis of oxygen-containing functional groups was carried out using the Boehm potentiometric titration method. It was found that the titration results are in good agreement with the IR spectroscopy data of similar samples and show that the coupling of palladium to the Sibunit surface occurs predominantly with the participation of carboxyl groups, and the coupling of zinc occurs with the participation of phenolic groups.

**Keywords:** O-functionalization of surface, potentiometric titration, Sibunit, palladium, oxygen-containing groups, catalysts

#### I. ВВЕДЕНИЕ

Сибунит (Сибирский углеродный носитель) представляет собой синтетический углерод-углеродный композиционный материал с мезопористым строением [1]. Обладая рядом достоинств (механическая прочность, инертность, мезопористость), данный материал находит широкое применение в катализе и адсорбции. Известно [2], что на поверхности Сибунита присутствуют кислородсодержащие функциональные группы, количество и природу которых можно варьировать, путем проведения окислительных обработок. Такие группы, как правило, снижают гидрофобность материала, а также являются центрами закрепления металлов. Все перечисленные достоинства делают Сибунит весьма перспективным носителем катализаторов.

Активным компонентом многих каталитических систем выступает палладий, нанесенный на различные подложки, ввиду его высокой каталитической активности. В частности, палладий применяют в практически важных процессах гидрирования [4, 5]. Однако палладиевые катализаторы имеют существенный недостаток – низкую селективность. Для улучшения свойств палладия проводят его модифицирование вторым металлом (Mn, Zn, Ag, Au, Cu, Ga и др.) [3, 6], что позволяет повысить селективность реакции за счет «разрушения» многоатомных центров палладия и образования биметаллических частиц. Цинк является перспективным модификатором палладия за счет способности образовывать интерметаллические частицы PdZn тетрагональ-

ной структуры [3]. Стоит отметить, что вопрос о закреплении металлов на поверхности углеродных материалов изучен недостаточно. Нанесение предшественников металлов и последующие процессы термической обработки в различных газовых средах могут приводить к изменению состояния поверхности носителя, изменению состава и содержания поверхностных кислородсодержащих функциональных групп, что может влиять на свойства готового катализатора.

## II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью данной работы является изучение влияния нанесения металлов (Pd и Zn) и условий термических обработок на функциональный состав поверхности углеродного носителя Сибунит (С). Для достижения цели в работе были поставлены следующие задачи.

1. Синтезировать нанесенные Pd/С и Zn/С катализаторы из нитратных солей палладия и цинка при варьировании температуры обработки в водороде.

2. Провести количественное определение кислородсодержащих групп кислотного характера, расположенных на поверхности носителя и катализаторов, методом потенциометрического титрования по Бозму.

## III. ТЕОРИЯ

В качестве носителя катализаторов применяли углеродный мезопористый материал Сибунит (ТУ 38 41540-95) – композит на основе технического и пиролитического углерода. Исходные гранулы Сибунита отмывали кипячением в течение 15 часов, промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 120°C в течение 2 часов и получали фракцию размером 0.2–0.4 мм.

Для образования на поверхности носителя кислородсодержащих групп проводили окислительную обработку 5% раствором азотной кислоты (4 мл кислоты на 1 г носителя) с последующим упариванием ее избытка на водяной бане и сушкой на воздухе (120°C, 2 ч). В ходе такой обработки на поверхности углеродного материала формируются кислородсодержащие функциональные группы (карбокисильные, карбонильные, лактонные, фенольные, хинонные и др.).

Нанесение металлов проводили методом пропитки носителя по влажёмкости растворами предшественников палладия и цинка с последующими стадиями сушки на воздухе (120°C, 2 ч) и восстановительной термообработки. Восстановительную термообработку образцов осуществляли в токе водорода при 200 или 500°C. Скорость подачи водорода составляла 60 мл/мин, скорость нагрева и охлаждения реактора составляла 10 °C/мин. В качестве предшественников активного компонента и модификатора были выбраны Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Содержание палладия в готовых катализаторах соответствовало 0.5 масс. %, содержание Zn – 0.31 масс.%. Схема синтеза образцов представлена на рис. 1.

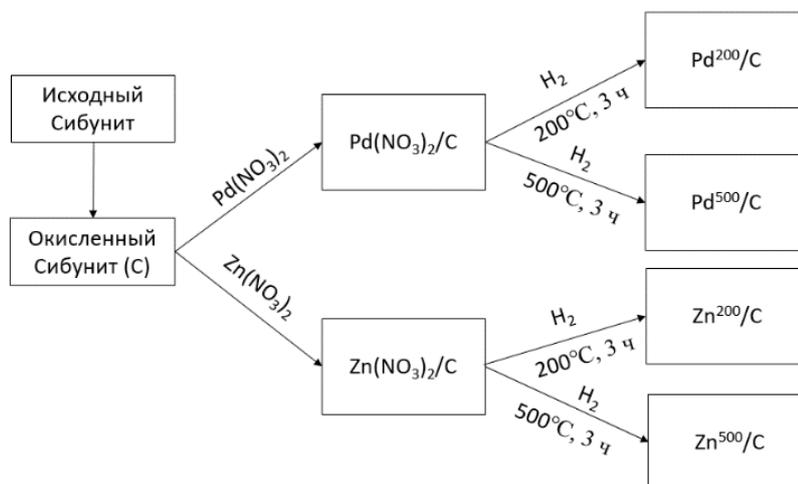


Рис. 1. Схема синтеза образцов

Содержание кислородсодержащих групп определяли методом потенциометрического титрования по Бозму. При титровании использовали потенциометр и магнитную мешалку. В колбу помещали точную навеску образца, массой 0.5 г, приливали 25.0 мл щелочного агента (NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) с концентрацией 0.1 моль-экв/л, встряхивали 30 минут, образец отфильтровывали через складчатый фильтр и титровали аликвоту фильтрата раствором соляной кислоты с концентрацией 0.0100 моль-экв/л.

Концентрацию поверхностных функциональных групп ( $Z$ , ммоль-экв/г) определяли после дифференциальной обработки потенциометрических кривых по формуле (1).

$$Z = \frac{(V_{TK} - V_{TA}) \cdot N \cdot 25}{5 \cdot m} \quad (1)$$

$V_{TK}$  – объем 0.0100 Н раствора соляной кислоты, пошедший на титрование контрольной пробы, мл;  
 $V_{TA}$  – объем 0.0100 Н раствора соляной кислоты, пошедший на титрование анализируемой пробы, мл;  
 25 – объем 0.01 Н раствора (NaOH, NaHCO<sub>3</sub> или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), взятый для обработки образца, мл;  
 $N$  – нормальность раствора соляной кислоты, Н;  
 5 – объем фильтра, взятый для титрования, мл;  
 $m$  – масса образца, г.

При использовании в качестве щелочного агента NaHCO<sub>3</sub> определяли содержание карбоксильных групп, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – карбоксильных и лактонных суммарно, а при использовании NaOH – карбоксильных (КГ), лактонных (ЛГ) и фенольных (ФГ) суммарно. Концентрации лактонных и фенольных групп определяли по разнице полученных суммарных значений.

#### IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты проведения количественного анализа по данным потенциометрического титрования представлены в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1.  
СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОТНЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП  
НА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ

Образцы	$Z \cdot 10^2$ , мг-экв/г		
	КГ	ЛГ	ФГ
$C_{исх}$	0	$2.37 \pm 0.25$	$3.76 \pm 0.79$
C	$8.79 \pm 0.51$	$7.04 \pm 0.47$	$10.3 \pm 1.22$
$C^{200}$	$9.60 \pm 0,52$	$2.49 \pm 0.68$	$13.4 \pm 0.51$
$C^{500}$	0	0	$8.19 \pm 1.33$
$Pd^{200}/C$	$3.56 \pm 0,94$	$8.56 \pm 0.09$	$11.3 \pm 1.09$
$Zn^{200}/C$	$7.13 \pm 0,62$	$7.81 \pm 0.91$	$2.18 \pm 0.55$
$Pd^{500}/C$	0	$1.74 \pm 0.78$	$12.7 \pm 0.36$
$Zn^{500}/C$	0	$1.81 \pm 0.63$	$1.77 \pm 0.83$

#### V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам ИК-спектроскопии, представленным в [8] можно судить о том, что поверхность исходного носителя Сибунит характеризуется наличием фенольных групп ( $1000-1140 \text{ см}^{-1}$ ), лактонных групп ( $1220 \text{ см}^{-1}$ ) и ароматических колец ( $1560 \text{ см}^{-1}$ ). Окисление носителя 5% раствором азотной кислоты привело к образованию карбоксильных групп на его поверхности, о чем свидетельствует появление полосы поглощения с характеристической частотой  $1725 \text{ см}^{-1}$ . По возрастанию интенсивности пиков фенольных и лактонных групп окисленного образца можно судить о повышении содержания соответствующих поверхностных функциональных групп.

Полученные нами результаты количественного анализа (потенциометрическое титрование) неплохо согласуются с результатами качественного анализа (ИК-спектроскопия). Как видно из данных, приведенных в таблице 1, на поверхности не окисленного (исходного) Сибунита присутствуют лактонные и фенольные группы. Окисление носителя раствором азотной кислоты приводит к образованию карбоксильных групп и к росту содержания лактонных (в 3 раза) и фенольных (в 2.7 раза) групп.

Восстановление окисленного носителя в токе водорода при температуре  $200^\circ\text{C}$  (образец  $C^{200}$ ) приводит к значительному снижению содержания лактонных групп и небольшому увеличению количества карбоксильных и фенольных групп. По-видимому, это происходит за счет перехода лактонных групп в карбоксильные и преимущественно в фенольные под действием высокой температуры. Повышение температуры восстановления (до  $500^\circ\text{C}$ ) приводит к полному восстановлению и/или термодесорбции [9] карбоксильных и лактонных групп и к некоторому снижению (в 1.3 раза) содержания фенольных групп. Нанесение нитрата палладия на поверхность окисленного Сибунита с последующей обработкой в  $\text{H}_2$  при  $200^\circ\text{C}$  приводит к снижению содержания поверхностных карбоксильных групп. Концентрация карбоксильных групп снижается в 2.5 раза, в то время как количество лактонных и фенольных групп остается неизменным в пределах погрешности. Это сви-

детельствует о том, что закрепление нитрата палладия на поверхности окисленного Сибунита осуществляется при участии карбоксильных групп. Вероятно, на стадии закрепления происходит образование поверхностного комплекса палладия путем замещения координационных нитрат-ионов на карбоксильную группу, как это происходит в растворах [10].

При нанесении нитрата цинка на поверхность окисленного носителя и последующего восстановления в  $H_2$  значительно снижается содержание поверхностных фенольных групп. Таким образом, можно предположить, что закрепление нитрата цинка на поверхности Сибунита происходит путем непосредственного взаимодействия с фенольными группами, на что указывает снижение их числа после восстановления как при 200, так и при 500°C. И в том и в другом случае содержание ФГ уменьшается в 2.7 раза, количество КГ и ЛГ для образца  $Zn^{200}/C$  остается неизменным в пределах погрешности.

#### VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены образцы Pd- и Zn- катализаторов, нанесённых на углеродный материал Сибунит. Методом потенциометрического титрования по Бюэму проведено количественное определение O-содержащих групп кислотной природы на поверхности Сибунита до и после нанесения нитратных солей палладия и цинка при варьировании температуры последующей обработки в водороде. Полученные результаты показали, что закрепление палладия на поверхности Сибунита происходит преимущественно с участием поверхностных карбоксильных групп, а закрепление цинка – с участием фенольных.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

Научный руководитель: Юрпалова Дарья Владимировна, Сырцева Анна Викторовна, Центр новых химических технологий ИК СО РАН, г. Омск.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плаксин Г. В., Бакланова О. Н., Лавренов А. В., Лихолобов В. А. Углеродные материалы семейства Сибунит и некоторые методы регулирования их свойств // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 26–32. DOI: 10.7868/S0023117714060036.
2. Polyanskaya E. M., Taran O. P. Study of functional groups on the surface of the oxidized carbon material Sibunit by acid-base titration and XPS // Tomsk State University Journal of Chemistry. 2017. Vol. 10. P. 6–26. DOI: 10.17223/24135542/10/1.
3. A study on structural features of bimetallic Pd-M/C (M: Zn, Ga, Ag) catalysts for liquid-phase selective hydrogenation of acetylene / D. V. Glyzdova, A. A. Vedyagin, A. M. Tsapina [et al.] // Applied Catalysis A: General. 2018. Vol. 563. P. 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.06.029>.
4. Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over a Pd-loaded N-doped carbon catalyst derived from chitosan / Q. Wu, L. Wang, B. Zhao [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. 2022. Vol. 605. P. 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.077>.
5. Semikolenov V. A. Modern approaches to the preparation of "palladium on charcoal" catalysts // Russian chemical reviews. 1992. Vol. 61, no. 2. P. 168–176. DOI 10.1070/RC1992v061n02ABEH000938.
6. Герзелиев И. М., Файрузов Д. Х., Герзелиева Ж. И., Максимов А. Л. Получение этилена из этановой фракции методом, альтернативным термическому пиролизу // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, №. 11. С. 1454–1462. DOI: 10.1134/S0044461819110124.
7. Трегер Ю. А., Розанов В. Н., Соколова С. В., Мурашова О. П. Получение этилена и пропилена из природного газа через промежуточный синтез хлористого метила и последующий его каталитический пиролиз // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 15–20.
8. Гидрирование ацетилена на катализаторе Pd-Ag/Сибунит: влияние последовательности нанесения предшественников активного компонента / Д. В. Юрпалова, Т. Н. Афанасенко, М. В. Тренихин, Н. Н. Леонтьева [и др.] // Нефтехимия. 2023. Т. 63, № 4. С. 582–594. DOI: 10.31857/S0028242123040123.
9. Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry / N. Li, X. Ma, Q. Zha [et al.] // Carbon. 2011. Vol. 49, no. 15. P. 5002–5013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.015>.
10. Раствор азотнокислого палладия-эффективный прекурсор для " бесхлоридного" способа получения солей палладия / Р. Ф. Мулагалеев, Л. А. Соловьев, С. Д. Кирик [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18, №. 3. С. 347–354.

## ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В ОЦЕНКЕ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

### INFRARED SPECTROMETRY IN THE EVALUATION OF USED ENGINE OILS

В. Д. Бакулина<sup>1</sup>, С. В. Корнеев<sup>1,2</sup>, Т. К. Айтмукушева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

<sup>2</sup>Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет, г. Омск, Россия

V. D. Bakulina<sup>1</sup>, S. V. Korneev<sup>1,2</sup>, T. K. Aytmukusheva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Omsk State Technical University, Omsk, Russia

<sup>2</sup>Siberian State Automobile and Highway University, Omsk, Russia

**Аннотация.** Представлен метод количественной и качественной оценки отработанных моторных масел, основанный на поглощении частот в области ИК-спектра с помощью метода инфракрасной спектроскопии Фурье (ИК-Фурье) и оценка влияния дизельного топлива и присадок на изменение характеристик моторных масел в процессе эксплуатации.

**Ключевые слова:** инфракрасная спектроскопия Фурье (ИК-Фурье), моторное масло, присадки, ИК-излучение, интерферометр, инфракрасный спектр, колебательный переход, энергетический уровень, волновое число.

**Abstract.** A method for quantitative and qualitative assessment of used motor oils is presented, based on absorption of frequencies in the IR spectrum using the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method and assessment of the influence of diesel fuel and additives on changes in the characteristics of motor oils during operation.

**Keywords:** Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), motor oil, additives, IRradiation, interferometer, infrared spectrum, vibrational transition, energy level, wave number.

#### I. ВВЕДЕНИЕ

Среди множества методов определения органических соединений и некоторых неорганических компонентов важное место занимает метод инфракрасной спектроскопии Фурье (ИК-Фурье). Этот метод позволяет сделать вывод о состоянии отработанного моторного масла, а также механизмах, в которых оно использовалось. По мере использования моторного масла происходит истощение его присадок, накопление загрязняющих веществ и продуктов распада. Поскольку каждое из этих соединений имеет четкий инфракрасный спектр, спектр смазки будет меняться, и эти изменения могут быть использованы для оценки состояния моторного масла.

#### II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В ИК-Фурье-спектрометре через заполненную моторным маслом кювету с фиксированной толщиной пропускают ИК-излучение. Интенсивность света ИК-излучения, которая проходит через образец, поглощается веществом и становится слабее. Различные компоненты масла (базовое масло, присадки, загрязнители) поглощают ИК-излучение только определенной частоты. На выходе луча спектрометр регистрирует длину световых волн и частоту. ИК-Фурье основан на действии устройства, называемого интерферометр, которое способно формировать сигнал, получаемый детектором, в виде интерференционной картины (интерферограммы).

Интерферометр представляет собой пять основных элементов: источник ИК-излучения, светоделитель, подвижное зеркало, неподвижное зеркало и детектор (рис. 1.) [1].

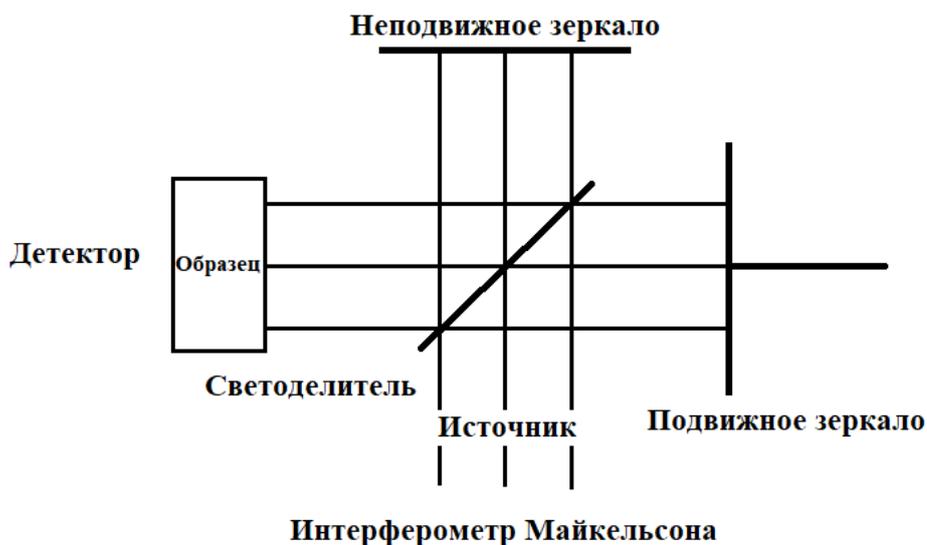


Рис. 1. Интерферометр

Сканирование методом ИК-Фурье означает механическое перемещение подвижного зеркала. Продуктом деятельности интерферометра является интерферограмма. Иными словами, это график интенсивности сигнала в зависимости от положения подвижного зеркала. Для получения интерферограммы сначала снимают спектр фона, чтобы зафиксировать состояние ИК-луча без образца. Этот спектр сохраняется в памяти компьютера для дальнейшего использования. Затем снимают спектр образца, который несет в себе данные образца и фона прибора. Вычисление отношения спектра образца к спектру фона производится с использованием специального программного обеспечения, а полученный результат несет в себе информацию только образца. По полученной интерферограмме строится спектр поглощения в единицах оптической плотности или пропускания. Для выявления загрязнителей (в т. ч. сажи, воды, гликолей и топлива), продуктов разложения (оксидов, нитро- и сульфосоединений) и присадок спектр рабочего масла сравнивают со спектром свежего масла [2].

Химические связи внутри органических молекул находятся в состоянии постоянной вибрации, причем связи растягиваются и сжимаются, а также изгибаются относительно друг друга. ИК-излучение обладает низкой энергией и при взаимодействии с молекулами вызывает колебательные и вращательные эффекты. Воздействие ИК-луча придает необходимую энергию молекуле для совершения ей квантового перехода между энергетическими уровнями. Волны определенной частоты поглощаются молекулой при попадании на неё ИК-луча. От типов связей зависят поглощенные частоты, присутствующие в молекулярной структуре. В результате колебательный (инфракрасный) спектр молекулы представляет собой ряд пиков (полос поглощения), отвечающих разным квантовым переходам. Большинство колебательных переходов органических веществ происходит в диапазоне волновых чисел  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  [3]. Именно в этом диапазоне осуществляется регистрация сигнала органических и некоторых неорганических соединений.

Метод ИК-Фурье является одним из самых информативных в изучении состава веществ на молекулярном уровне, а именно смазочных материалов. Можно определить следующие компоненты масла.

1. Продукты окисления углерода.
2. Продукты нитрования и сульфатации.
3. Топливо (бензин и дизельное топливо), в том числе наличие ароматических углеводородов.
4. Сажу.
5. Воду.
6. Антифриз (гликоли).
7. Противоизносные присадки (фосфаты) [4].

Рассмотрим отдельно все продукты деградации моторного масла и загрязняющие вещества.

1. Окисление.

После длительной эксплуатации моторного масла под действием высоких температур кислород воздуха начинает взаимодействовать с углеродной составляющей, образуя кислые карбонильные соединения (карбоновые кислоты), окислы азота, сульфаты. Образовавшиеся продукты окисления разъедают детали двигателя и снижают вязкость масла. Также продукты окисления способны полимеризоваться и образовывать отложения в узлах двигателя, что приводит к снижению производительности его работы.

2. Продукты нитрования.

Окислы азота могут вступать в реакцию с водой в масле, что приводит к химической реакции с образованием азотистых соединений. Нитрование вызывает преждевременное ухудшение вязкости масла и является основной причиной образования лака или нагара.

3. Топливо.

В процессе истощения ресурса двигателя, истирания металла возможно попадание топлива в моторное масло. Топливо увеличивает пожароопасность, износ двигателя и ухудшает смазочные свойства масел.

4. Сажа.

Образуется как продукт неполного сгорания топлива и остается взвешенной в масле, поскольку из-за размеров не может быть удалена фильтром. Скорость образования сажи зависит от конструкции двигателя, типа топлива и условий эксплуатации. Высокое значение сажи может указывать на плохое сгорание из-за неправильного соотношения, засорения воздушного фильтра или чрезмерно длительного периода замены масла.

5. Вода и антифриз.

Могут попадать в процессе эксплуатации техники через щели и течи в водяных и масляных узлах двигателя. Наличие воды также может быть результатом конденсации из-за низкой температуры. Такое топливо приводит к быстрому износу, повреждению движущегося механизма и коррозии металла [5].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе был рассмотрен метод оценки отработанных моторных масел, основанный на поглощении частот в области ИК-спектра с помощью метода инфракрасной спектроскопии Фурье (ИК-Фурье) и оценка влияния дизельного топлива, присадок, загрязнителей и продуктов разложения на изменение характеристик моторных масел в процессе эксплуатации. Также были рассмотрены продукты деградации и загрязняющие вещества, их влияние на технику и движущиеся механизмы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носенко Т. Н., Ситникова В. Е., Стрельникова И. Е., Фокина М. И. Практикум по колебательной спектроскопии : учеб. пособие. СПб : НИУ ИТМО, 2021. 173 с.
2. Корнеев С. А., Жигadlo А. П., Бакулина В. Д., Пашукевич С. В. Оценка изменения характеристик моторных масел на инфракрасном спектрометре Фурье // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 12-й Междунар. науч.-техн. конф. (Омск, 16-19 февр. 2022 г.) / Ом. гос. техн. ун-т. Омск : Изд-во ОмГТУ, 2022. С. 41–42.
3. Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М. : Техносфера, 2013. 696 с. ISBN 978-5-94836-360-8.
4. Корнеев С. В., Жигadlo А. П., Бакулина В. Д., Пашукевич С. В. Оценка сроков работоспособности моторных масел, загрязненных топливом при эксплуатации автомобилей // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. : материалы 12-й Междунар. науч.-техн. конф. (Омск, 16-19 февр. 2022 г.) / Ом. гос. техн. ун-т. Омск : Изд-во ОмГТУ, 2022. С. 43–44.
5. Зуев В. В. Применение ИК спектроскопии на предприятиях ТЭК : учеб.-метод. пособие. СПб. : НИУ ИТМО, 2020. 61 с.

## ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕНОЛОКИСЛОТАМИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА МАРКИ П514

### STUDY OF THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF F514 CARBON BLACK MODIFIED WITH PHENOLIC ACIDS

М. С. Делягина, А. В. Седанова, Л. Г. Пьянова

*Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия*

M. S. Delyagina, A. V. Sedanova, L. G. P'yanova

*Omsk State Technical University, Omsk, Russia*

**Аннотация.** Проведено модифицирование среднеактивного печного технического углерода марки П514 фенолоксидами и получены экспериментальные образцы в оптимальных условиях. Изучены их физико-химические свойства до и после проведения адсорбции модификаторов (салициловая, сульфосалициловая кислота): транспортабельные, зольность, рН, светопропускание толуольного экстракта, абсорбция дибутилфталата и др. Определены текстурные характеристики исследуемых образцов и количественный состав кислородсодержащих групп (карбоксильные и фенольные, основные) на их поверхности.

**Ключевые слова:** технический углерод марки П514, модифицирование, салициловая кислота, сульфосалициловая кислота, физико-химические свойства.

**Abstract.** Medium active furnace carbon black grade P514 was modified with phenolic acids and experimental samples were obtained under optimal conditions. Their physicochemical properties were studied before and after the adsorption of modifiers (salicylic, sulfosalicylic acid): transportable, ash content, pH, light transmission of toluene extract, absorption of dibutylphthalate, etc. The textural characteristics of the studied samples and the quantitative composition of oxygen-containing groups (carboxyl and phenolic, basic) on their surface.

**Keywords:** carbon black grade F514, modification, salicylic acid, sulfosalicylic acid, physicochemical properties

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Технический углерод (ТУ) является основным пигментом, используемым для производства атмосферостойких черных и серых эмалей, красок. Это насыщенный черный материал с высокой дисперсией, способный поглощать световые лучи при всех длинах волн. Лакокрасочные материалы, полученные на основе технического углерода, обладают большей термо-, светостойкостью, устойчивы к воздействию химических веществ, характеризуются высокой атмосферной стойкостью [1–3].

Разработка получения пигментированных лакокрасочных материалов на основе технического углерода является важной научно-технической и практической задачей. Это связано с тем, что производимый в России технический углерод предназначен преимущественно для производства пластмасс и резинотехнических изделий, но из-за низкого содержания на его поверхности кислородсодержащих групп не применяется в таких отраслях, как лакокрасочная и электротехническая промышленность, полиграфия и другое [2, 4].

В настоящее время существует несколько направлений по созданию новых пигментов на основе технического углерода: окисление минеральными кислотами, окисление озоном, проведение химического модифицирования технического углерода путем адсорбции на его поверхности кислородсодержащих соединений [4]. Примером таких соединений являются фенолоксидами (салициловая и сульфосалициловая кислоты), так как содержат в своем составе карбоксильные, фенольные и сульфогруппы. Модифицирование проводят с целью улучшения степени диспергирования ТУ в полимерах, предупреждения процесса повторного структурирования, улучшения смачивания поверхности наполнителя [5].

Технический углерод марки П514 – это печной, среднеактивный ТУ, получаемый в результате термоокислительного пиролиза жидкого углеводородного сырья, характеризующийся средними показателями дисперсности и структурности [1–3].

На сегодняшний день закономерности процесса адсорбции салициловой и сульфосалициловой кислот на углеродных материалах мало изучены, особенно на техническом углероде. В связи с этим актуальность изучения данного вопроса не вызывает сомнений.

## II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств технического углерода марки П514, модифицированного салициловой и сульфосалициловой кислотами.

## III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных исследований отработана методика модифицирования поверхности образцов технического углерода марки П514 салициловой и сульфосалициловой кислотами, заключающаяся в пропитке мезопористого ТУ водными растворами модификаторов с дальнейшей сушкой в оптимальных условиях.

Комплексом методов изучены транспортабельные, структурные, адсорбционные свойства синтезированных образцов, количественный состав кислородсодержащих групп на поверхности, рН и др. Спектрофотометрическим методом определены величина адсорбции и степень извлечения кислот из водных растворов техническим углеродом.

Установлено, что наиболее перспективными для дальнейших исследований являются образцы ТУ, модифицированные СК и ССК с высокой исходной концентрацией, 1500 и 3000 мг/л соответственно: П514-СК-1500 и П514-ССК-3000. Они содержат в 3.2...3.8 раз больше кислородсодержащих групп на поверхности по сравнению с исходным образцом, общее количество их карбоксильных и фенольных групп составляет 0.131...0.156 мг-экв/г. Основные группы в их составе не обнаружены, вероятно, закрываются карбоксильными и фенольными группами модификаторов. Значение рН для данных образцов смещено в кислую область и составляет 2.1...2.8 ед, что обусловлено природой используемых фенолокислот. При этом удельная площадь поверхности по азоту и йодное число для данных образцов сопоставимы с исходным техническим углеродом, а структурные свойства (адсорбция дибутилфталата) и чистота поверхности (коэффициент светопропускания толуольного экстракта) выше, чем для исходной марки П514.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность м.н.с. Центра новых химических технологий ИК СО РАН Н. В. Корниенко за исследование образцов методом низкотемпературной адсорбции азота.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma T., Cao Y., Chen H. Synthesis and characterization of cationic carbon black pigment with quaternary ammonium group and its dyeing properties for wool fabrics // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. Vol. 549. P. 43 – 49. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.005>.
2. Инновационные направления расширения ассортимента технического углерода в России / Г. В. Моисеевская, Г. И. Раздьяконова, А. А. Петин, Н. П. Обвинцева, В. А. Лихолобов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2017. Т. 25, № 1. С. 49–56. DOI: 10.15372/KhUR20170107.
3. Делягина М. С., Пьянова Л. Г. Особенности влияния свойств технического углерода на качество серых и черных эмалей и красок // *Динамика систем, механизмов и машин*. 2022. Т. 10, № 4. С. 12–15. DOI: 10.25206/2310-9793-2022-10-4-12-15.
4. Пьянова Л. Г., Корниенко Н. В., Седанова А. В., Лавренов А. В. Адсорбция ализаринового красного на техническом углероде // *Журнал прикладной химии*. 2021. Т. 94, № 5. С. 596–602. DOI: 10.31857/S0044461821050078.
5. Нагорная М. Н., Мышлявцев А. В., Ходакова С. Я. Влияние окисленного технического углерода N121 на свойства резин на основе бутилкаучука // *Вопросы материаловедения*. 2018. № 3(95). С. 123–128. DOI: 10.22349/1994-6716-2018-95-3-123-128.

## ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОТОРНОГО МАСЛА ПРИ ПОПАДАНИИ ТОПЛИВА

## CHANGES IN THE PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF ENGINE OIL WHEN EXPOSED TO FUEL

Н. А. Дистергофт<sup>1</sup>, В. Д. Бакулина<sup>1</sup>, С. В. Корнеев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

<sup>2</sup>Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет, г. Омск, Россия

N. A. Disterhoft<sup>1</sup>, V. D. Bakulina<sup>1</sup>, S.V. Korneev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Omsk State Technical University, Omsk, Russia

<sup>2</sup>Siberian State Automobile and Highway University, Omsk, Russia

**Аннотация.** Представлены результаты испытаний моторных масел с целью определения влияния попадания топлива на моторные масла с различными пакетами присадок. Испытания проводились с двумя образцами масла с различными пакетами присадок с концентрацией топлива равной 0%, 3%, 5%, 7%.

**Ключевые слова:** моторное масло, двигатель, система смазки, присадки

**Abstract.** The results of tests of motor oils are presented to determine the effect of fuel ingress on motor oils with various additive packages. Tests were carried out with two oil samples with different additive packages with fuel concentrations equal to 0%, 3%, 5%, 7%.

**Keywords:** motor oil, engine, lubrication system, additives

### I. ВВЕДЕНИЕ

Моторные масла – это специальные масла, применяемые в смазочных системах двигателей внутреннего сгорания. Они выполняют ряд важных функций, таких как уменьшение трения между движущимися частями двигателя, охлаждение его деталей, обеспечение герметичности камеры сгорания и другие задачи [1].

Комплекс присадок к моторному маслу называют пакетом присадок. В пакет присадок входят такие присадки как депрессорные, модификаторы вязкости, модификаторы трения, антикоррозионные, антиокислительные и моющие.

Пакет присадок играет важную роль при формировании эксплуатационных свойств моторных масел. Из-за санкций возникла необходимость смены поставщика присадок к моторным маслам. При использовании двигателей внутреннего сгорания, особенно в холодное время года, существует риск попадания дизельного топлива в моторное масло [2]. При этом следует отметить, что наличие дизельного топлива в моторном масле негативно воздействует на его технические характеристики. Среди наиболее выделяемых характеристик, подверженных изменению при попадании топлива в моторное масло, можно выделить температуру вспышки и кинематическую вязкость. [3].

### II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

1. Дать оценку изменения технических характеристик моторного масла марки 5W-40 с пакетом присадок, используемым традиционно, при добавлении различных концентраций топлива.

2. Оценить изменения технических характеристик моторного масла марки 5W-40 с новым пакетом присадок при добавлении различных концентраций топлива.

3. Сделать выводы об изменениях технических характеристик образцов моторных масел при добавлении различных концентраций топлива.

### III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В ходе проведения исследований были выполнены два набора экспериментов. Первый набор экспериментов включал в себя измерения кинематической вязкости образцов масла при температуре 40<sup>0</sup> и 100<sup>0</sup>С с

использованием вискозиметра Штабингера. Второй набор экспериментов включал в себя измерения температуры вспышки двух образцов моторного масла при различных концентрациях топлива.

Значения температуры вспышки моторного масла с пакетом присадок, используемым традиционно, составили: 242.6<sup>0</sup>С без добавления топлива; 209.1<sup>0</sup>С с 3% топлива; 207.4<sup>0</sup>С с 5% топлива; 193.5<sup>0</sup>С с 7% топлива.

Значения температуры вспышки моторного масла с новым пакетом присадок составили: 338<sup>0</sup>С без добавления топлива; 233.8<sup>0</sup>С с 3 % топлива; 216.3<sup>0</sup>С с 5% топлива; 200.8<sup>0</sup>С с 7% топлива.

Графическое представление данных экспериментов приведено на рис. 1 для изменений кинематической вязкости при 40<sup>0</sup>С и 100<sup>0</sup>С и на рис. 2 для изменений температуры вспышки.

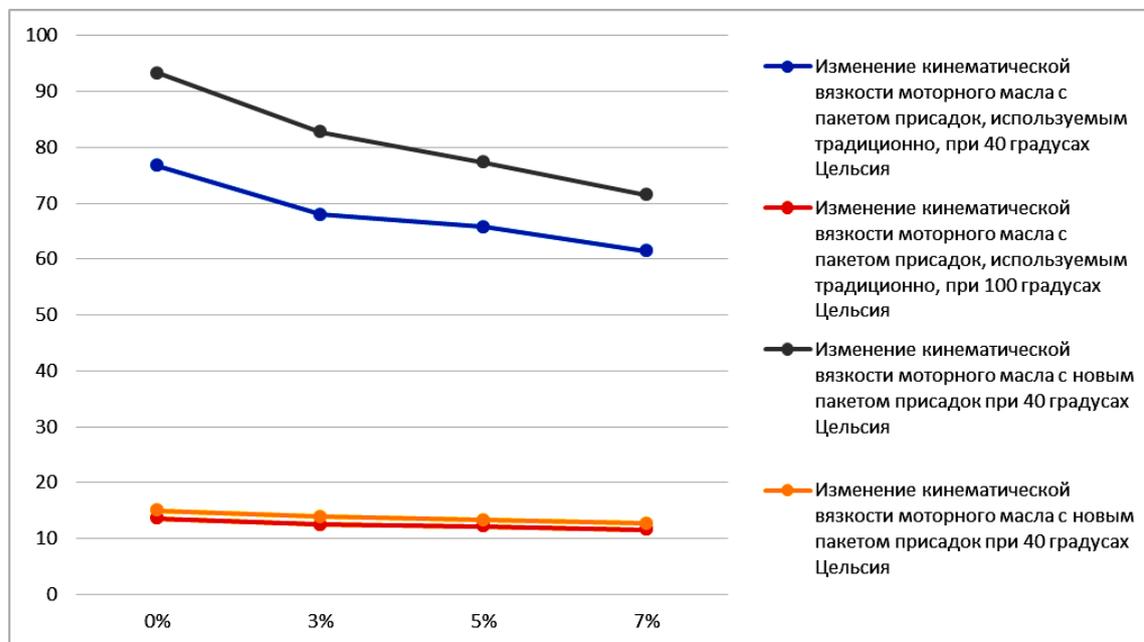


Рис. 1. Изменение кинематической вязкости при увеличении содержания топлива в моторном масле при 40 С<sup>0</sup> и 100 С<sup>0</sup>

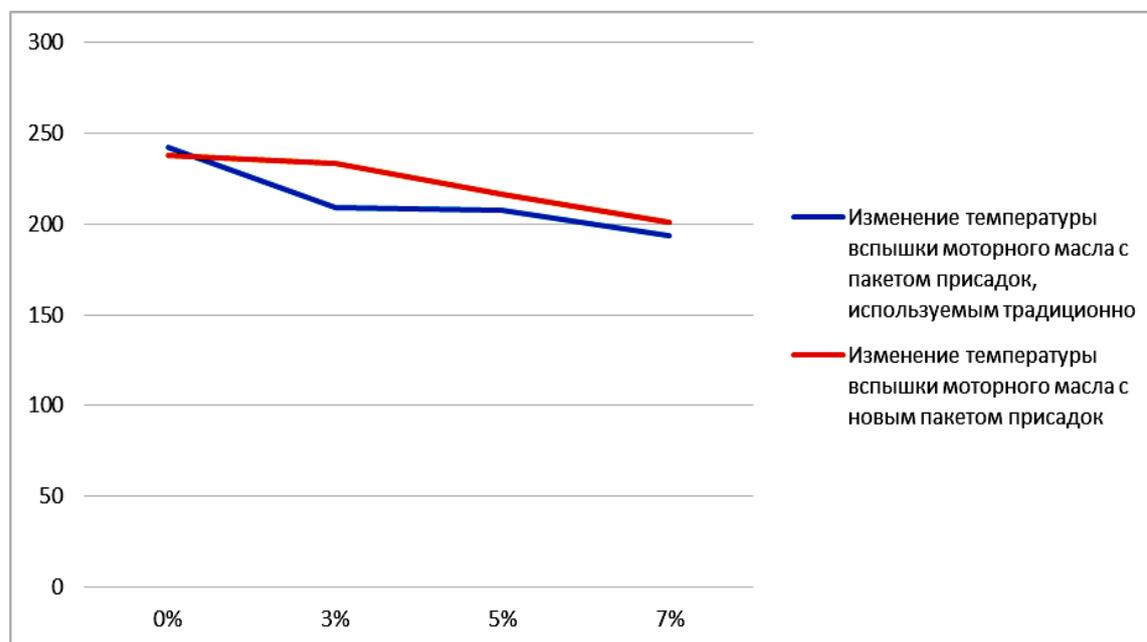


Рис. 2. Изменение температуры вспышки при увеличении содержания топлива в моторном масле

#### IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации топлива в моторном масле, кинематическая вязкость снижается. Значение кинематической вязкости при 7% содержания топлива выше у моторного масла с новым пакетом присадок при 40 °С на 14%, при 100 °С на 8%. По полученным результатам можно говорить о возможности более длительной эксплуатации данного образца. Из рис. 2 следует, что температура вспышки снижается при увеличении концентрации топлива в моторном масле. С увеличением концентрации топлива температура вспышки моторного масла с новым пакетом присадок при 7% топлива выше на 3%, что также говорит о возможности более длительной его эксплуатации и возможности работы при более высоких температурах.

#### ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Исследование показало, что масло с новым пакетом присадок представляет собой более выгодный выбор, поскольку оно менее чувствительно к воздействию топлива и имеет большую устойчивость к изменениям своих характеристик при попадании в него топлива. Эти результаты могут быть ценными рекомендациями при разработке планов по проведению регулярного технического обслуживания техники, определении экономических затрат и принятии решений о замене масла.

Кроме того, данное исследование может служить отправной точкой для более глубоких исследований в области моторных масел и их свойств. Эти дополнительные исследования могут помочь разработать более эффективные и надежные масла, что также будет полезно для автопроизводителей и владельцев автотехники.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 17.479.1-2015. Масла моторные: классификация и обозначение. Введ. 2017-01-01. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200128312> (дата обращения: 11.10.2023).
2. Корнеев С. В., Жигadlo А. П., Бакулина В. Д., Пашукевич С. В. Оценка сроков работоспособности моторных масел, загрязненных топливом при эксплуатации автомобилей // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 12-й Междунар. науч.-техн. конф. (Омск, 16-19 февр. 2022 г.) / Ом. гос. техн. ун-т. Омск : Изд-во ОмГТУ, 2022. С. 43–44.
3. Бакулина В. Д., Корнеев С. В. Использование температуры вспышки моторного масла в качестве диагностического параметра двигателей внутреннего сгорания автомобилей // Трибология – машиностроению : труды XIV Междунар. науч.-техн. конф. (Москва, 12–14 окт. 2022 г.). М. : Изд-во Ин-та машиноведения РАН, 2022. С. 26–28.

## ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ РАСЩЕПЛЕНИЯ ВОДЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ CDS-GAAS

### SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSTS FOR WATER SPLITTING BASED ON CDS-GAAS SYSTEMS

А. Е. Земцов, В. В. Беликов

*Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия*

A. E. Zemtsov, V. V. Belikov

*Omsk State Technical University, Omsk, Russia*

**Аннотация.** Рассмотрены полупроводниковые фотокатализаторы, используемые для получения водорода из воды под действием света ближнего УФ- и видимого диапазона. Исследованы фотокатализаторы, созданные на основе системы CdS-GaAs разного состава, их способность к расщеплению воды под действием облучения видимого диапазона.

**Ключевые слова:** полупроводники, фотокатализаторы, расщепление воды, водород, сульфид кадмия, арсенид галлия

**Abstract.** Semiconductor photocatalysts used to produce hydrogen from water under the action of light in the near UV and visible ranges are analyzed. Photocatalysts created on the basis of the CdS-GaAs system of different compositions and their ability to split water under the action of visible irradiation were studied.

**Keywords:** semiconductors, photocatalysts, water splitting, cadmium sulfide, gallium arsenide.

#### I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основная часть получаемой энергии создается за счет технологий, выделяющих CO<sub>2</sub>, что оказывает негативное влияние на изменение климата. Поэтому актуальной является разработка производства углеродно-нейтральной энергии с использованием природных источников, к ним относится расщепление воды под действием солнечного света для получения водорода:



Вода не может быть расщеплена за счет прямого поглощения солнечного света. Для этого требуются активные материалы, расщепляющие воду под действием облучения. Такие материалы называются фотокатализаторами. При облучении они поглощают фотоны и создают электронно-дырочные пары, генерирующие реакции восстановления и окисления в расщеплении воды на водород и кислород. Впервые реакцию продемонстрировали Хонда и Фуджисима [1].

Современные представления по фотокаталитическому расщеплению водных растворов с органическими и неорганическими материалами отражены в [2–6]. Согласно этим представлениям, данный процесс представляет сложные окислительно-восстановительные реакции при расщеплении воды, которые включают как реакцию выделения кислорода (ВК), так и реакцию выделения водорода (ВВ). Последняя реакция  $2H^+ \rightarrow H_2$  является целевой и создается электронами, однако зависит исключительно от процесса выделения кислорода (ВК), опосредованного дырками  $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+$ .

Термодинамический потенциал для процесса (ВВ) 0.0 В относительно нормального водородного электрода (НВЭ) (при pH = 7), для процесса (ВК) он равен 1.23 В относительно НВЭ. Для фотокатализатора должны выполняться условия: потенциал зоны проводимости (ЗП) должен быть более отрицателен, чем потенциал выделения водорода (ВВ) для переноса электронов, а потенциал валентной зоны (ВЗ) более положи-

телен, чем потенциал выделения кислорода (ВК) для переноса дырок и запуска процессов ВВ и ВК соответственно [5].

Известно, что потенциал зоны (ЗП) GaAs для электронов и дырок и CdS для электронов относительно нормального водородного электрода при pH 7 равен -0.43 эВ. Потенциал валентной зоны (ВЗ) GaAs и CdS относительно нормального водородного электрода равен +1.0 и +2.0 эВ соответственно.

Таким образом, контакт CdS с GaAs должен оставлять неизменным потенциал зоны проводимости (ЗП) и понижать потенциал валентной зоны (ВЗ), что уменьшает работу выхода электрона и способствует образованию дырок, участвующих в получении водорода в реакции расщепления воды.

В работе [7] показано, что при фотокаталитическом расщеплении воды с использованием CdS и CdS с сокаталитизатором из меди преобладает дырочный механизм над электронным, однако образование дырок при этом лимитирующий процесс в сравнении с образованием электронов. Таким образом, представляет интерес изучение фотокаталитической активности твердых растворов на основе системы CdS-GaAs.

## II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Твердые растворы получали методом изотермической диффузии в вакууме порошкообразной смеси CdS и GaAs. Аттестация образцов производилась по рентгенограммам, расчет параметров кристаллической решетки фазовых составляющих сульфидов и арсенидов и их твердых сплавов по стандартными формулам, описывающим гексагональную и кубическую сингонии. Выводы о составе твердых растворов дополнительно подтверждаются спектрами комбинационного рассеяния и Ожэ-спектроскопии.

Для полученных материалов предполагается исследовать их активность в реакции расщепления воды под действием облучения. Объекты исследований – водные суспензии полупроводников с исходными значениями pH 4.2 и 11.0. Суспензии подвергали облучению на длине волны 540 нм в течении 3 часов.

## III. ТЕОРИЯ

Разложение воды на кислород и водород требует больших затрат энергии и практически невозможно. Однако эту энергию можно уменьшить, используя фотокатализатор. Фотокатализатор поглощает фотоны для создания электронно-дырочных пар для запуска реакций восстановления и окисления, необходимых для расщепления воды на кислород и водород. Поглощение излучения в образце перебрасывает электроны из валентной зоны в зону проводимости, где они становятся подвижными.

В результате образуется электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне, способные передвигаться в объеме твердого тела и с определенной вероятностью выйти на его поверхность к окружающей жидкости. В жидкости электрон становится восстановителем. Образующаяся в валентной зоне после переноса электрона дырка обладает подвижностью, и её можно рассматривать как окислитель на поверхности раздела твердое тело-жидкость.

При получении протонами электронов они восстанавливаются до молекулярного водорода



Сами же протоны образуются с использованием дырок окислением воды



Таким образом, электрон и дырку можно рассматривать как восстановительный и окислительный катализаторы соответственно [5].

## IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Бинарные соединения CdS и GaAs и твердый раствор  $(CdS)_{0.5}(GaAs)_{0.5}$  исследованы на фотокаталитическую активность в реакции разложения воды с различными значениями pH. В результате экспериментов получены твердые растворы методом изотермической диффузии в вакууме порошкообразной смеси CdS и GaAs заданного состава. Полученные образцы проанализированы методами РФА, КР-, ОЖЭ- спектроскопии.

В таблицах 1-2 представлены результаты облучения.

ТАБЛИЦА 1  
ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИССЛЕДУЕМОЙ СУСПЕНЗИИ В ИСХОДНОЙ КИСЛОТНОЙ СРЕДЕ

Образец	Концентрация ионов водорода, моль/л			
	0	1	2	3
CdS	$0.63 \cdot 10^{-4}$	$0.71 \cdot 10^{-4}$	$0.89 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
GaAs	$0.63 \cdot 10^{-4}$	$0.63 \cdot 10^{-4}$	$0.63 \cdot 10^{-4}$	$0.63 \cdot 10^{-4}$
(CdS) <sub>0.5</sub> (GaAs) <sub>0.5</sub>	$0.63 \cdot 10^{-4}$	$0.65 \cdot 10^{-4}$	$0.68 \cdot 10^{-4}$	$0.7 \cdot 10^{-4}$
Время облучения, час.	0	1	2	3

ТАБЛИЦА 2  
ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ СУСПЕНЗИИ С ИССЛЕДУЕМЫМИ ПОЛУПРОВОДНИКАМИ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Образец	Концентрация ионов водорода, моль/л			
	0	1	2	3
CdS	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$600 \cdot 10^{-11}$	$3900 \cdot 10^{-11}$	$4400 \cdot 10^{-11}$
GaAs	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-11}$	$15 \cdot 10^{-11}$	$69 \cdot 10^{-11}$
(CdS) <sub>0.5</sub> (GaAs) <sub>0.5</sub>	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$35 \cdot 10^{-11}$	$87 \cdot 10^{-11}$
Время облучения, час.	0	1	2	3

#### V. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о преобладании дырочного механизма в расщеплении воды под действием облучения на длине волны 540 нм при использовании системы CdS-GaAs.

В системе CdS-GaAs прослеживается зависимость её фотокаталитической активности от состава в последовательности GaAs-(CdS)<sub>0.5</sub>(GaAs)<sub>0.5</sub>-CdS.

Сравнение фотокатализаторов позволяет сделать вывод, что наибольшее выделение ионов водорода при расщеплении воды наблюдается при облучении сульфида кадмия в щелочной исходной среде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature*. 1972. Vol. 238. P. 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
2. Козлова Е. А., Пармон В. Н. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов // *Успехи химии*. 2017. Т. 86, №. 9. С. 870–906. DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4739>.
3. Wang Z., Li C., Domen K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting // *Chemical Society Reviews*. 2019. Vol. 48. P. 2109–2125. DOI: 10.1039/c8cs00542g.
4. Rahman M. Z., Kibria M.G., Mullins C.B. Metal-free photocatalysts for hydrogen evolution // *Chemical Society Reviews*. 2020. Vol. 49. P. 1887–1931. DOI: 10.1039/x0xx00000x.
5. Rahman M. Z., Edvinsson T., Gascon J. Hole utilization in solar hydrogen production // *Nature Reviews Chemistry*. 2022. Vol. 6. P. 243–256. <https://doi.org/10.1038/s41570-022-00366-w>.
6. Efficient Visible Light-Driven Splitting of Alcohols into Hydrogen and Corresponding Carbonyl Compounds over a Ni-Modified CdS / Z.-G. Chai, T.-T. Zeng, Q. Li [et al.] // *Journal American Chemical Society*. 2016. Vol. 138. P. 10128–10131. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06860>.
7. Земцов А. Е., Беликов В. В. Полупроводниковые фотокатализаторы разложения воды и получения водорода на основе сульфида кадмия // *Динамика систем, механизмов и машин*. 2022. Т. 10, № 4. С. 15–21. DOI: 10.25206/2310-9793-2022-10-4-15-21.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ БИНАРНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

### SIMULATION OF BINARY GAS ADSORPTION

М. С. Красюк, Ю. Д. Лужбина, А. В. Мышлявцев, С. О. Подгорный  
*Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия*

M. S. Krasyyuk, Yu. D. Luzhbina, A. V. Myshlyavtsev, S.O. Podgorny  
*Omsk State Technical University, Omsk, Russia*

**Аннотация.** Изучена модель адсорбции бинарной газовой смеси молекул разного размера с учётом латеральных взаимодействий между частицами одного вида. По результатам анализа основного состояния показано, что в системе реализуется 4 типа фазовых диаграмм. Модель исследована при конечных температурах.

**Ключевые слова:** адсорбция, математическое моделирование, модель решёточного газа, бинарные газовые смеси, метод Монте-Карло, метод трансфер-матрицы

**Abstract.** The adsorption model of a binary gas mixture of molecules with different sizes with lateral interactions between particles of the same type was studied. The ground state was analyzed. It is shown that 4 types of qualitatively different phase diagrams are realized in the studied system. The model was investigated at finite temperatures.

**Keywords:** adsorption, simulation, lattice gas model, binary gas mixtures, Monte-Carlo method, transfer matrix.

#### I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование адсорбции бинарных смесей молекул различного размера представляет значительный интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения возможностей практического применения.

Экспериментальное изучение таких процессов трудоёмко и требует дорогостоящего оборудования. И здесь особый интерес представляют методы математического моделирования, которые избавлены от указанных недостатков.

Несмотря на имеющиеся теоретические работы в этом направлении [1–5], полный анализ адсорбции бинарных смесей реализован только для случая молекул одинакового размера [6–8].

Эффективность обозначенного выше подхода [6–8] обуславливает целесообразность его применения для исследования моделей смесей с исключением ближайшего соседства.

#### II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью настоящей работы является разработка математической модели адсорбции газовой смеси 0NN-1NN, анализ основного состояния рассматриваемой системы и определение температурных областей существования упорядоченных структур.

#### III. ТЕОРИЯ

В настоящей работе исследуется модель адсорбции бинарной газовой смеси 0NN-1NN:

- частицы располагаются в узлах квадратной решётки;
- частицы взаимодействуют только с ближайшими соседями;
- учитывается взаимодействие между частицами одного вида (рис. 1).

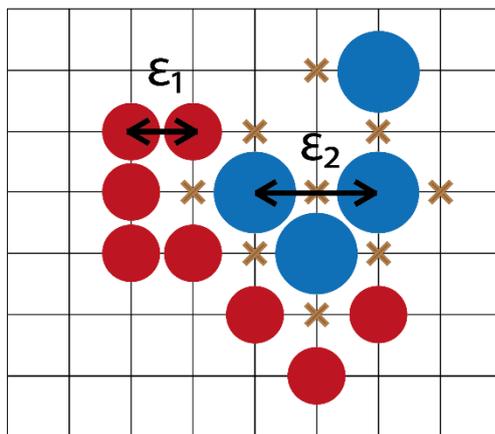


Рис. 1. Взаимодействие между частицами

Модель исследована с привлечением методов Монте-Карло (МК) и трансфер-матрицы (ТМ).

МК-моделирование проводится с помощью классического алгоритма Метрополиса [9]. Используются периодические граничные условия [10]. Достижение термодинамического равновесия обеспечивается использованием динамики Глаубера и динамики Кавасаки [11], а также взаимной заменой адсорбированных частиц в адсорбционном слое.

#### IV. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### Анализ основного состояния

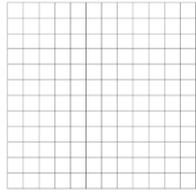
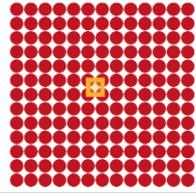
Для построения фазовых диаграмм, отражающих поведение системы при всех возможных комбинациях энергий латеральных взаимодействий необходимо:

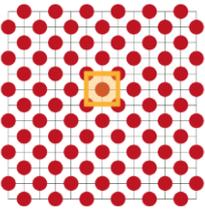
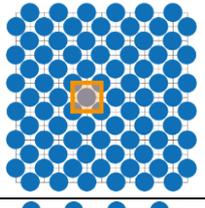
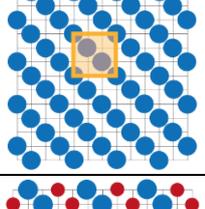
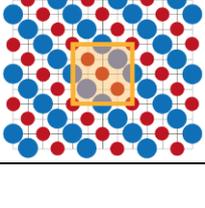
- 1) определить выражения большого термодинамического потенциала, приходящегося на один узел решётки;
- 2) выявить области устойчивости каждой из фаз на основании условия минимума большого термодинамического потенциала:

$$\Omega_i(\mu_1, \mu_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2) = \min\{\Omega_1, \dots, \Omega_9\}$$

Возможные упорядоченные структуры (фазы) и соответствующие им выражения большого термодинамического потенциала приведены в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1  
УПОРЯДОЧЕННЫЕ СТРУКТУРЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЛЯ МОДЕЛИ 0NN-1NN

$N$ $np$	Фаза	$\Omega$	$\theta$		
			$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_{sum}$
1	LG 	0	0	0	0
2	$LL_1$ 	$2\varepsilon_1 - \mu_1$	1	0	1

3	$c(2 \times 2)$		$-\frac{\mu_1}{2}$	0,5	0	0,5
4	$LL_2$		$\varepsilon_2 - \frac{\mu_2}{2}$	0	0,5	0,5
5	$diag_2$		$-\frac{\mu_2}{3}$	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
6	$diag_{12}$		$-\frac{\mu_1}{4} - \frac{\mu_2}{4}$	0,25	0,25	0,5

Выполненный анализ позволил выделить в плоскости параметров  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  области, в которых фазовые диаграммы системы качественно отличны друг от друга. На рис. 2 показано, что в системе реализуется 4 типа фазовых диаграмм.

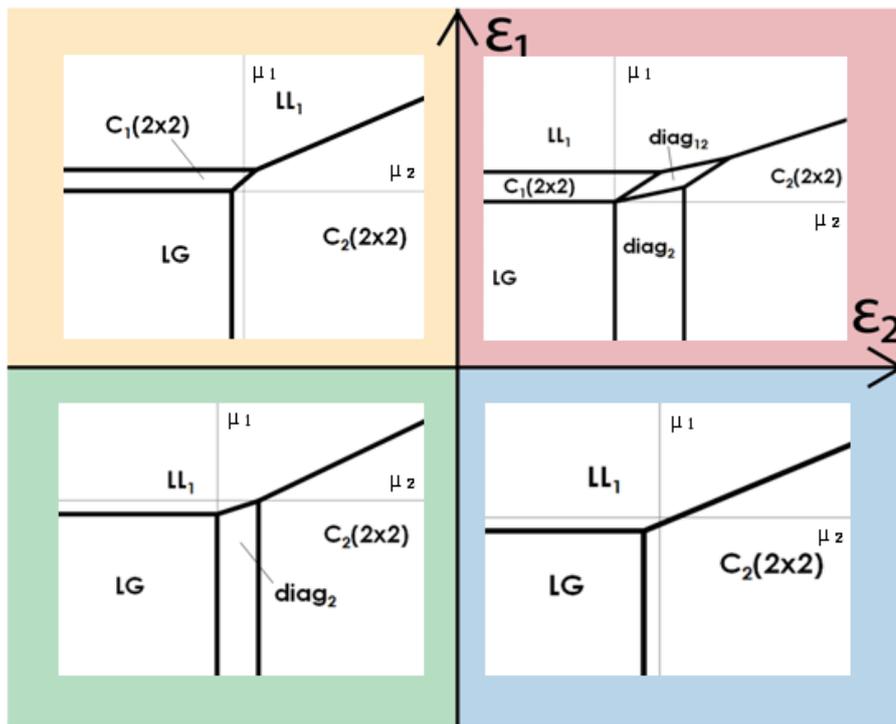


Рис. 2. Диаграмма фазового поведения системы в плоскости параметров  $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$

Обращает на себя внимание качественное сходство ФД для случая  $\varepsilon_1 > 0, \varepsilon_2 > 0$  и ФД для системы ONN-0NN, представленной в работе [6].

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИ ПРИ КОНЕЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ввиду того что диаграмма с отталкивающими взаимодействиями обладает наибольшим фазовым разнообразием, исследование модели при конечных температурах выполнено для случая  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1$  при  $\beta = 0.5 \div 4$ . Результаты моделирования представлены в виде полных и парциальных изотерм, построенных при фиксированных значениях  $\mu_2$  (рис. 3).

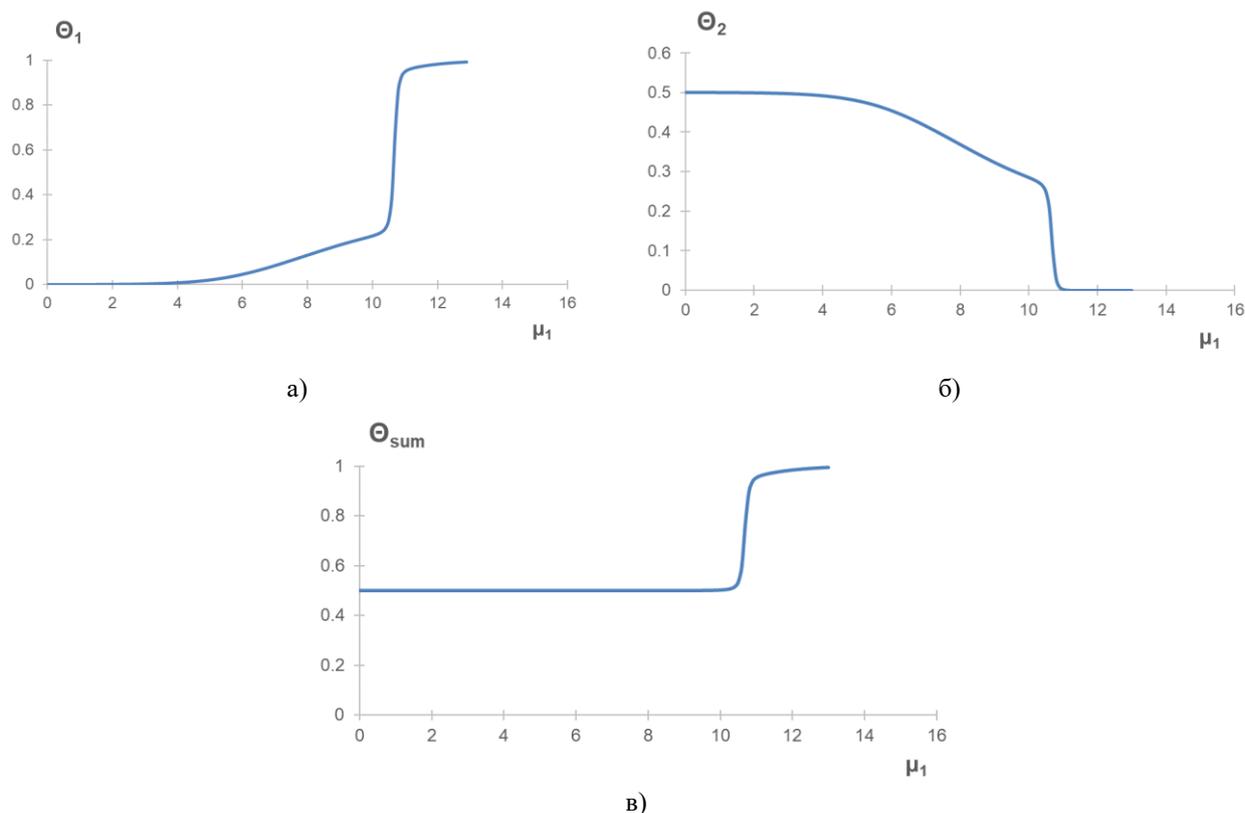


Рис. 3. Парциальные (а,б) и полная (в) изотермы адсорбции смеси 0NN-1NN при  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1, \mu_2 = 8, \beta = 2$ .

Температурные области существования упорядоченных структур сведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2  
ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ФАЗ

Фаза	$\beta, 1/RT$		
	0.5	1	2
$c(2 \times 2)$	-	-	+
$diag_2$	-	+	+
$diag_{12}$	-	+	+

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что одновременно все упорядоченные структуры, соответствующие основному состоянию, реализуются при температуре меньше или равной 60К.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена математическая модель адсорбции бинарной газовой смеси 0NN-1NN с учётом латеральных взаимодействий между частицами одного вида.

Выполнен полный анализ основного состояния исследуемой системы: показано, что в системе реализуется 4 типа фазовых диаграмм, изучение которых является достаточным для полной характеристики предложенной модели.

Модель исследована с привлечением методов Монте-Карло и трансфер-матрицы. Выявлены температурные области существования упорядоченных структур.

Результаты работы могут быть использованы при интерпретации экспериментальных данных по исследованию адсорбции газовых смесей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poland D. The coexistence curve for a mixture of hard-particle lattice gases // *The Journal of Chemical Physics*. 1984. Vol. 80, no. 6. P. 2767–2771. <https://doi.org/10.1063/1.447023>.
2. Van Duijneveldt J. S., Lekkerkerker H. N. W. Three-phase equilibrium in a binary hard-core lattice model // *Physical review letters*. 1993. Vol. 71, no. 25. P. 4264. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.4264>.
3. Verberkmoes A., Nienhuis B. Evidence against a three-phase point in a binary hard-core lattice model // *Physical Review E*. 1999. Vol. 60, no. 3. P. 2501. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.2501>.
4. Liu D. J., Evans J. W. Phase transitions in mixed adsorbed layers: Effect of repulsion between “hard squares” and “point particles” // *Journal of chemical physics*. 2001. Vol. 114, no. 24. P. 10977–10978. <https://doi.org/10.1063/1.1374209>.
5. Rodrigues N. T., Oliveira T. J. Three stable phases and thermodynamic anomaly in a binary mixture of hard particles // *Journal of chemical physics*. 2019. Vol. 151, no. 2. P. 024504. <https://doi.org/10.1063/1.5109896>.
6. Fefelov V. F., Myshlyavtsev A. V., Myshlyavtseva M. D. Phase diversity in an adsorption model of an additive binary gas mixture for all sets of lateral interactions // *Physical chemistry chemical physics*. 2018. Vol. 20. P. 10359–10368.
7. Fefelov V. F., Myshlyavtsev A. V., Myshlyavtseva M. D. Complete analysis of phase diversity of the simplest adsorption model of a binary gas mixture for all sets of undirected interactions between nearest neighbors // *Adsorption*. 2019. Vol. 25. P. 545–554. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00043-3>.
8. Fefelov V. F., Myshlyavtsev A. V., Myshlyavtseva M. D. On the identity of the phase behavior in the simplest model of a binary gas mixture for square, honeycomb, and one-dimensional lattices // *Chemical Physics Letters*. 2023. Vol. 826. P. 140665. <https://doi.org/10.1016/j.cpllett.2023.140665>.
9. Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth [et al.] // *The journal of chemical physics*. 1953. Vol. 21, no. 6. P. 1087–1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>.
10. Френкель Д., Смитт Б. Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем. М. : Научный мир, 2013. 562 с. ISBN: 978-5-91522-223-5.
11. Landau D., Binder K. A. Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics. New York : Cambridge university press, 2021. 578 p. ISBN: 9781108490146.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ БИНАРНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ В 2D-ПОРЕ

### MODELING OF ADSORPTION OF A BINARY GAS MIXTURE IN A TWO-DIMENSIONAL PORE

М. С. Красюк, Ю. Д. Лужбина, А. В. Мышлявцев, С. О. Подгорный  
*Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия*

M. S. Krasyyuk, Yu. D. Luzhbina, A. V. Myshlavytsev, S. O. Podgorny  
*Omsk State Technical University, Omsk, Russia*

**Аннотация.** Предложена математическая модель адсорбции бинарной газовой смеси в 2D-поре. Выполнен анализ основного состояния. Показано, что в исследуемой системе реализуются 6 типов качественно различающихся фазовых диаграмм. Построены трехмерные графики частичного и полного заполнения поры. Определены температурные области существования преимущественных структур.

**Ключевые слова:** Адсорбция, модель решеточного газа, бинарная газовая смесь, основное состояние, метод Монте-Карло, метод трансфер-матрицы.

**Abstract.** A mathematical model of adsorption of a binary gas mixture in a two-dimensional pore is proposed. The ground state is analyzed. It is shown that 6 types of qualitatively different phase diagrams are realized in the studied system. Three-dimensional graphs of partial and total pore filling were constructed. The temperature regions of the existence of preferred structures were determined.

**Keywords:** Adsorption, lattice gas model, binary gas mixture, ground state, Monte-Carlo method, transfer matrix method.

#### I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование адсорбции газов и их смесей в пористых средах актуально, как с точки зрения практического применения, так и с точки зрения науки о поверхности [1, 2].

Используемые при этом физико-химические методы [3, 4] сложны и требуют дорогостоящего оборудования. И здесь особый интерес представляют методы математического моделирования, такие как метод Монте-Карло [5–6] и трансфер-матрицы, [7] позволяющие получить качественные и количественные характеристики адсорбции, в том числе – сведения об образующихся упорядоченных структурах.

Детальному исследованию адсорбции бинарных газовых смесей посвящены работы [8–10]. Авторами данных статей выполнен полный анализ фазовых диаграмм, модели исследованы при конечных температурах. Показано, что пространство параметров моделей разбивается на конечное число областей, отличающихся типом фазовой диаграммы.

Естественным развитием обозначенных выше моделей является исследование поведения бинарных газовых смесей в условиях «конфайнмента» – пространственных ограничений в виде стенок поры, либо адсорбции на ступенчатой поверхности.

#### II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является разработка математической модели адсорбции бинарной газовой смеси в 2D-поре.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Выполнить полный анализ основного состояния системы.
2. Исследовать модель при конечных температурах.

III. ТЕОРИЯ

В работе исследуется модель адсорбции бинарной смеси жестких дисков равного размера в 2D-поре (рис. 1).

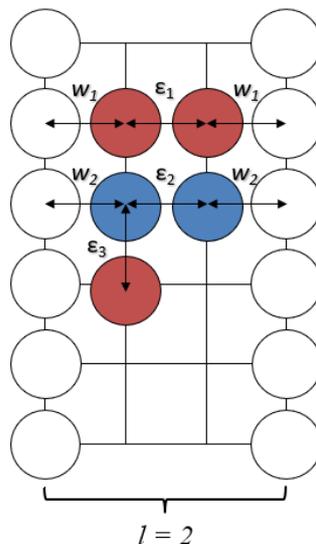


Рис. 1. Модель поры

Адсорбированные частицы 1 и 2 взаимодействуют с ближайшими соседями того же вида с энергиями  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , со стенкой – с энергиями  $w_1$  и  $w_2$ . Энергия взаимодействия между разноименными частицами принята равной нулю ( $\epsilon_3 = 0$ ). Используются периодические граничные условия [11].

Моделирование адсорбции выполнено с привлечением методов трансфер-матрицы и Монте-Карло. МК-моделирование проводится с помощью классического алгоритма Метрополиса [12]. Достижение термодинамического равновесия обеспечивается использованием динамики Глаубера и динамики Кавасаки [13], а также взаимной заменой адсорбированных частицам в адсорбционном слое [11].

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ основного состояния

Условие существования  $i$ -й фазы определяется минимумом большого термодинамического потенциала при заданных значениях химических потенциалов ( $\mu_1$  и  $\mu_2$ ) и множества взаимодействий ( $\epsilon, w$ ).

$$\Omega_i(\mu_1, \mu_2, \epsilon_1, \epsilon_2) = \min\{\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_n\},$$

где  $\Omega_i$  – большой термодинамический потенциал  $i$ -й фазы,  $n$  – число фаз.

Возможные упорядоченные структуры и соответствующие им выражения  $\Omega$  и степени заполнения поры  $\theta$  приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1  
ПРЕИМУЩЕСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

№	Тип структуры	Фазы	$\Omega$	$\theta$
I	LG	-	0	0
II	LL <sub>1</sub>		$\frac{2w_1 + 3\epsilon_1 - 2\mu_1}{2}$	1

III	LL <sub>2</sub>		$\frac{2w_2 + 3\varepsilon_2 - 2\mu_2}{2}$	1
IV	C(2x2) <sub>1</sub>		$\frac{w_1 - \mu_1}{2}$	0.5
V	C(2x2) <sub>2</sub>		$\frac{w_2 - \mu_2}{2}$	0.5
VI	C(2x2) <sub>см</sub>		$\frac{w_1 + w_2 - \mu_1 - \mu_2}{2}$	1

Для построения фазовых диаграмм на плоскости  $(\mu_1, \mu_2)$  произведена нормировка  $\Omega$  на  $|w| = \left| \frac{w_2}{w_1} \right|$ .

Как видно из представленных данных (рис. 2), в зависимости от соотношения параметров  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , возможно 6 типов качественно различающихся фазовых диаграмм. Здесь необходимо отметить, что полученные данные качественно совпадают с результатами, полученными в работе [10].

Учет взаимодействия со стенкой ( $w_1, w_2$ ) приводит к смещению фазовых диаграмм относительно системы координат при качественном сохранении их вида. Это позволяет ограничиться изучением случая  $w_1 = w_2 = 0$ .

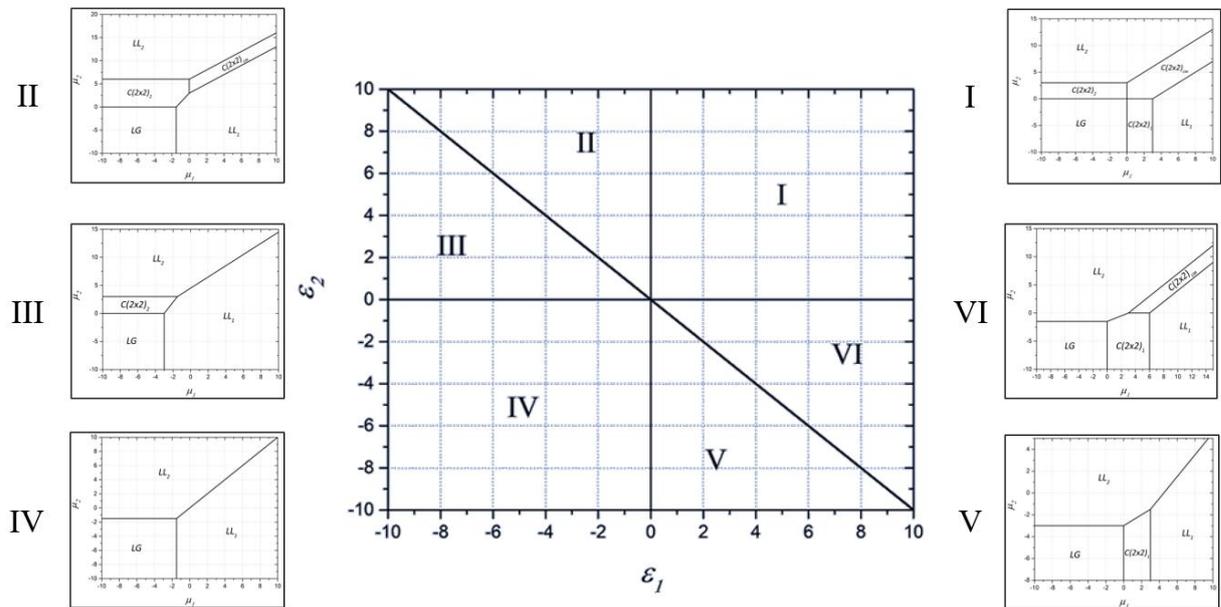


Рис. 2. Разбиение плоскости параметров  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$  на области эквивалентности фазовых диаграмм основного состояния

*Исследование модели при конечных температурах*

Результаты моделирования представлены в виде трехмерных графиков, отражающих изменение степени заполнения поры в зависимости от соотношения химических потенциалов частиц вида 1 и 2. Градация от холодного оттенка к более теплomu показывает увеличение  $\Theta$ . Пример таких графиков, рассчитанных для области I (рис. 2), представлен на рис. 3.

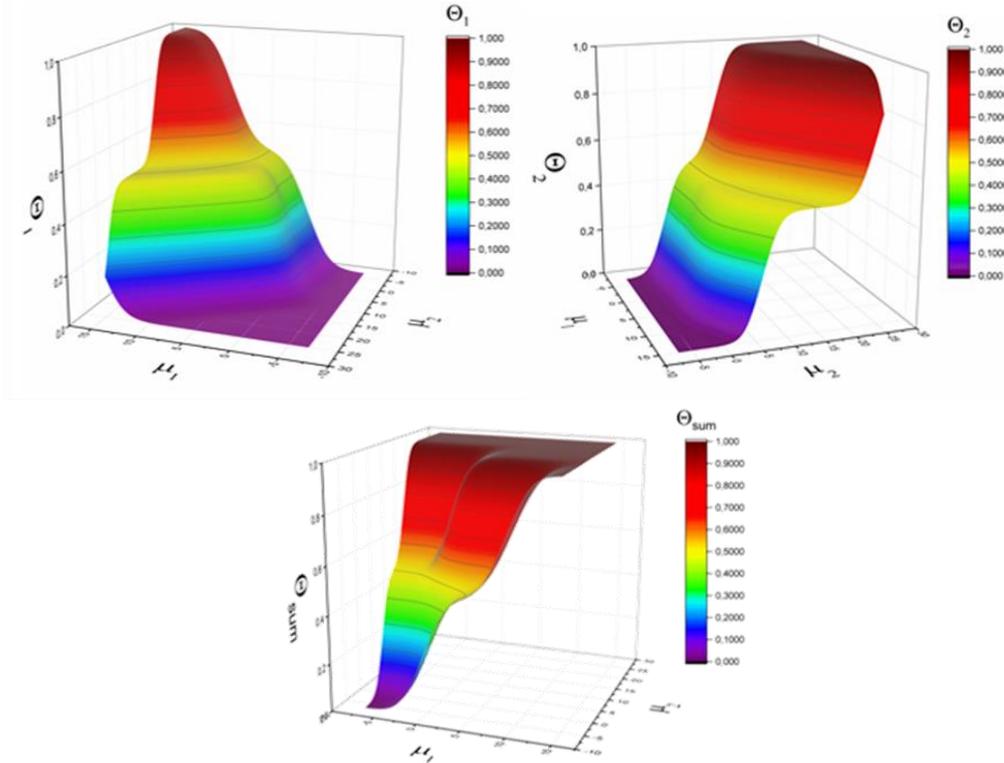


Рис. 3. Полные и парциальные изотермы адсорбции бинарной газовой смеси ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$ ;  $w_1 = w_2 = 0$ ;  $\beta = 3$ )

Температурные области существования преимущественных структур типа «шахматная доска» сведены в табл. 2.

Как видно из представленных данных, структуры, соответствующие фазам основного состояния, обнаружены при ненулевых температурах.

ТАБЛИЦА 2  
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ СТРУКТУР

Существование ПС	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\beta, \frac{1}{RT}$	$C(2 \times 2)_1$	$C(2 \times 2)_2$	$C(2 \times 2)_{\text{см}}$
	1	1	2	2	+	+
-1	2	0.8	1	-	+	-
		2	2	-	+	+
-2	1	2	2	-	+	-
1	-2	2.5	2	+	-	-
2	-1	2	2	-	-	+
		4	4	+	-	+

#### V. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена математическая модель адсорбции бинарной газовой смеси в 2D-поре.

Выполнен полный анализ основного состояния. Показано, что в системе возможно 6 типов качественно различающихся фазовых диаграмм, изучение которых достаточно для полной характеристики предложенной модели. Определены температурные области существования преимущественных структур.

Результаты работы могут быть использованы при интерпретации экспериментальных данных по исследованию адсорбции газовых смесей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coasne B., Pellenq R. J. M. Grand canonical Monte Carlo simulation of argon adsorption at the surface of silica nanopores: Effect of pore size, pore morphology, and surface roughness // *The Journal of chemical physics*. 2004. Vol. 120, no. 6. P. 2913–2922. <https://doi.org/10.1063/1.1632897>.
2. Wang Y., Meng Y., Ni Z., Xia S. Promotion of H<sub>2</sub> adsorption performance on InN monolayer by embedding Cu atom: a first-principles study // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46, no. 1. P. 865–874. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.185>.
3. Belmabkhout Y., Frere M., De Weireld G. High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods // *Measurement Science and Technology*. 2004. Vol. 15, no. 5. P. 848. DOI 10.1088/0957-0233/15/5/010.
4. Von Zeppelin F., Haluška M., Hirscher M. Thermal desorption spectroscopy as a quantitative tool to determine the hydrogen content in solids // *Thermochimica acta*. 2003. Vol. 404, no. 1-2. P. 251–258. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00183-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00183-7).
5. Dantas S., Struckhoff K. C., Thommes M., Neimark A. V. Pore size characterization of micro-mesoporous carbons using CO<sub>2</sub> adsorption // *Carbon*. 2021. Vol. 173. P. 842–848. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.059>.
6. Karki S., Chakraborty S. N. Hydrogen adsorption in nanotube and cylindrical pore: a grand canonical Monte Carlo simulation study // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. Vol. 48, no. 7. P. 2731–2741. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.097>.
7. Мышлявцев А. В., Мышлявцева М. Д. Вычислительные аспекты метода трансфер-матрицы = Numerical aspects of the transfer matrix method. Кызыл : Изд-во ТувИКОПР СО РАН, 2000. 101 с.
8. Fefelov V. F., Myshlyavtsev A. V., Myshlyavtseva M. D. On the identity of the phase behavior in the simplest model of a binary gas mixture for square, honeycomb, and one-dimensional lattices // *Chemical Physics Letters*. 2023. Vol. 826. P. 140665. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140665>.
9. Fefelov V. F., Myshlyavtsev A. V., Myshlyavtseva M. D. Complete analysis of phase diversity of the simplest adsorption model of a binary gas mixture for all sets of undirected interactions between nearest neighbors // *Adsorption*. 2019. Vol. 25. P. 545–554. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00043-3>.
10. Fefelov V. F., Myshlyavtsev A. V., Myshlyavtseva M. D. Phase diversity in an adsorption model of an additive binary gas mixture for all sets of lateral interactions // *Physical chemistry chemical physics*. 2018. Vol. 20. P. 10359–10368.
11. Френкель Д., Смитт Б. Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем. М. : Научный мир, 2013. 562 с. ISBN: 978-5-91522-223-5.
12. Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. 1953. Vol. 21, no. 6. P. 1087–1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>.
13. Landau D., Binder K. A. Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics. New York : Cambridge university press, 2021. 578 p. ISBN: 9781108490146.

## ФРАКТАЛЬНАЯ РАЗМЕРНОСТЬ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### FRactal Dimension of Sorption Materials

В. А. Мочалин, М. С. Делягина

*Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия*

V. A. Mochalin, M. S. Delyagina

*Omsk State Technical University, Omsk, Russia*

**Аннотация.** Проведен литературный обзор по изучению фрактальной размерности сорбционных материалов. Определена методика расчета фрактальных свойств углеродных сорбентов, по которой проведен анализ нескольких образцов. Проанализированы фрактальные свойства сорбентов и их связь с другими свойствами материала.

**Ключевые слова:** углеродный сорбент, фрактальность поверхности, фрактальная размерность, поверхностная диффузия, адсорбция.

**Abstract.** A literature review on the study of the fractal dimension of sorption materials is carried out. A method for calculating the fractal properties of carbon sorbents has been determined, according to which several samples have been analyzed. The fractal properties of sorbents and their relationship with other properties of the material are analyzed.

**Keywords:** carbon sorbent, surface fractality, fractal dimension, surface diffusion, adsorption.

#### I. ВВЕДЕНИЕ

Интегральная характеристика сорбентов, в том числе пористых материалов, позволяет представить и описать, насколько шероховата поверхность. От фрактальной размерности пористых материалов зависят многие физико-химические характеристики, в том числе сорбционная емкость, распределение функциональных групп на поверхности, удельная площадь поверхности [1, 2].

Исследование влияния фрактальных свойств сорбционных материалов на адсорбцию, химическое модифицирование, поверхностную диффузию, катализ и др. является актуальным направлением. Показано, что значительное количество пористых минеральных и полимерных носителей проявляют свойства фракталов.

Фрактальная размерность, как правило, зависит от способа получения носителя и варьируется в широком диапазоне значений. Известные на практике методы определения фрактальной размерности твердых тел: адсорбционные методы, ртутная порометрия, метод малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, методы электронной, зондовой и оптической микроскопии [3].

Фрактальную поверхность активированного угля, полученного разными способами, помимо адсорбционного метода, изучали методами ртутной порометрии и рентгеновского рассеяния ( $D \approx 2 \dots 3$ ). Для частиц золота, биополимеров (альбумина, лизоцима) фрактальную размерность чаще всего оценивают методами микроскопии. Так, для частиц золота величина фрактальной поверхности имеет значение 2.1, для лизоцима – 2.2...2.5. Полимеры природного происхождения типа желатина исследуют и с помощью рентгеновского рассеяния ( $D \approx 3$ ).

Адсорбционный метод определения фрактальной размерности ( $D$ ) заключается в том, что монослойная адсорбция и величина удельной поверхности зависят от посадочной площадки адсорбата. Нахождение фрактальной размерности сорбента сводится к определению характеристики, соответствующей свойству масштабной инвариантности, характеризующему степень неупорядоченной шероховатой поверхности. Принято, что для идеально гладкой сорбирующей поверхности величина  $D$  равна 2, максимально шероховатой поверхности – 3, реальной поверхности – 2...3. Данным методом были получены следующие данные: графитиро-

ванная сажа – D 2.0..2.1; оксид алюминия – D 2.95...3.01; монтмориллонит – D 2.1...2.3; фозажит – D 1.97...2.07; целлюлоза – D 2.02...3.00; поверхность для ядерных фильтров – D 2.22...2.26.

В настоящее время подробно исследовано влияние свойств технического углерода на текстуру и свойства сорбента типа Сибунит. Установлено экспериментально, что преобладающий размер пор Сибунита зависит прямо пропорционально от структуры технического углерода, размеров его отдельных глобулярных частиц и объединенных в агрегаты, агломераты. Таким образом, свойства технического углерода также имеют прямое влияние на фрактальные свойства поверхности сорбента, адсорбционные свойства и поверхностную диффузию сорбента типа Сибунит.

На сегодняшний день взаимосвязь фрактальности поверхности и адсорбционных свойств, поверхностной диффузии углеродных материалов мало изучена, особенно на сорбентах типа Сибунит. В связи с этим актуальность изучения данного вопроса не вызывает сомнений.

## II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью данной работы является изучение фрактальной размерности образцов углеродного сорбента и ее влияния на физико-химические свойства материалов, в том числе адсорбционные.

## III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В проведенных исследованиях для сорбента типа Сибунит был использован термодинамический метод фрактального анализа [3–6], основанный на адсорбционных данных  $N_2$  на пористых твердых частицах (известен как метод Неймарка–Киселева, или метод НК).

Установлено, что наиболее перспективным направлением исследовательской работы является изучение зависимости адсорбционных и других физико-химических свойств сорбента типа Сибунит от изменения фрактальной поверхности в диапазоне от 2 до 3, где D 2 означает полную гладкость поверхности и D 3 – полную шероховатость поверхности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федер Е. Фракталы. М. : Мир, 1991. 260 с. ISBN 5-03-001712-7.
2. Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Molecular fractal surfaces // *Nature*. 1984. Vol. 308, no. 5956. P. 261–263. DOI <https://doi.org/10.1038/308261a0>.
3. Химия привитых поверхностных соединений : учеб. пособие / Г. В. Лисичкин, А. Ю. Фадеев, А. А. Сердан и [др.] ; под ред. Г. В. Лисичкина. М. : Физматлит, 2003. 589 с. ISBN 5-9221-0342-3.
4. Чалых А. Е., Герасимов В. К., Горшкова О. В., Стоянов О. В. Методы определения фрактальной размерности полимерных дисперсных систем // *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19. № 18. С. 18–24.
5. Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach / L. E. Sandoval-Díaz, J.-A. Aragon-Quiroz a, Y.-S. Ruíz-Cardona [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. 2017. Vol. 237. P. 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.030>.
6. Халугарова К. Н., Мараева Е. В. Оценка фрактальной размерности мезопористых наноматериалов сорбционными методами // *Наука настоящего и будущего*. 2018. Т. 1. С. 648–652.

## ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ АТМОСФЕРНЫХ КОЛОНН НА УСТАНОВКАХ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

### REVIEW OF TECHNOLOGICAL SCHEMES OF ATMOSPHERIC COLUMNS AT PRIMARY OIL REFINING UNITS

В. В. Секацкая, А. М. Демин

*Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия*

V. V. Sekatskaya, A. M. Demin

*Omsk State Technical University, Omsk, Russia*

**Аннотация.** В данной статье представлены различные технологические схемы атмосферной перегонки нефти на установках АТ и АВТ, рассмотрены их преимущества и недостатки.

**Ключевые слова:** АТ, АВТ, перегонка, технологическая схема, ректификация, испарение, нефть, нефтяные фракции.

**Abstract.** This article presents various technological schemes of atmospheric distillation of oil at ADU and AVDU units, their advantages and disadvantages are considered.

**Key words:** ADU, AVDU, distillation, technological scheme, rectification, evaporation, oil, oil fractions.

#### I. ВЕДЕНИЕ

Перегонка нефти является важным процессом для нефтеперерабатывающей отрасли. Ее проводят при атмосферном давлении на установках АТ (атмосферная трубчатка) и АВТ (атмосферно-вакуумная трубчатка). От эффективности работы установки, ее технологической схемы и норм режима работы зависит выход и качество выпускаемых фракций [1]. А выбор блок-схемы установки зависит от фракционного состава нефти, содержания в ней газов и примесей [2]. В статье рассмотрены технологические схемы атмосферных колонн на установках АТ, АВТ и проведен их сравнительный анализ.

Перегонка нефти при атмосферном давлении осуществляется для выделения следующих фракций.

1. Бензин.
2. Керосин.
3. Дизельное топливо.

Процесс перегонки производится по схемам однократного или многократного испарения (по одно-, двух- и трехколонной схемам) [3]. Современные колонны фракционирования рассчитаны на получение одного или нескольких боковых потоков в дополнение к верхним и нижним фракциям [4]. Мазут, являющийся остатком атмосферной перегонки, повторно перегоняют в вакуумной колонне (ВК). Чаще всего в российской нефтепереработке применяется схема двукратного испарения и значительно реже – однократного, за рубежом – наоборот.

#### II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотреть различные технологические схемы атмосферной перегонки нефти на установках АТ и АВТ, выявить их преимущества и недостатки.

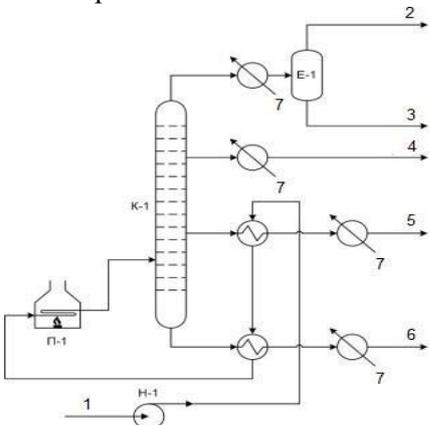
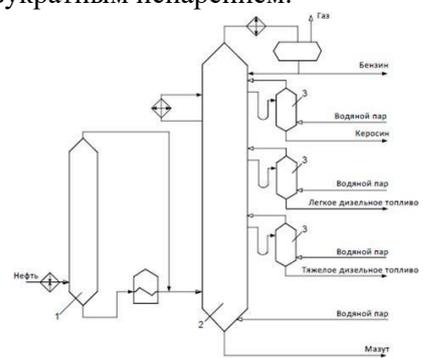
#### III. Теория

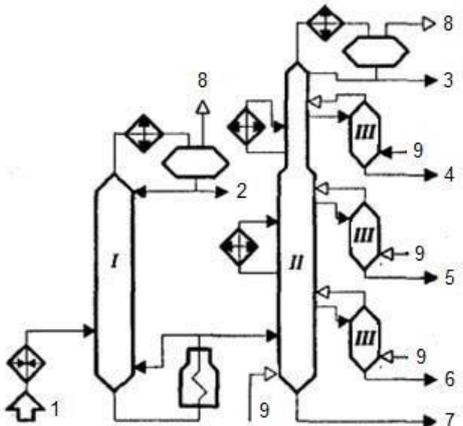
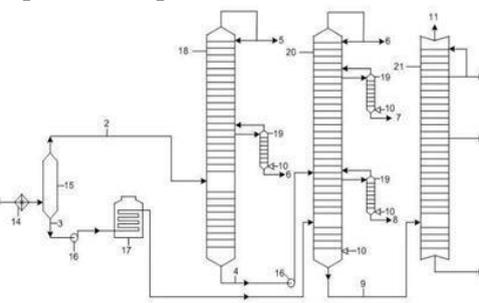
В таблице 1 представлены основные технологические схемы атмосферных колонн установок АВТ, АТ.

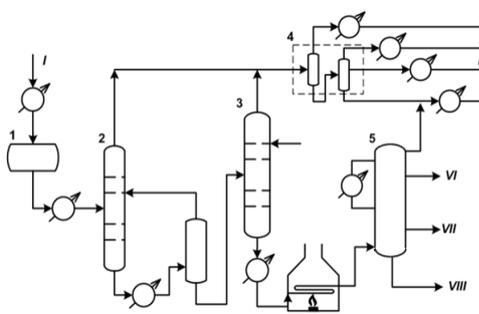
• Одноколонная схема с однократным испарением – АТ (включает одну сложную ректификационную колонну и боковые отпарные секции).

- Одноколонная схема с двукратным испарением (включает в себя предварительный испаритель- эвапоратор и атмосферную колонну).
- Двухколонная схема с двукратным испарением (включает отбензинивающую колонну и одну сложную ректификационную колонну).
- Трехколонная схема с двукратным испарением (включает 2 отбензинивающие колонны и одну сложную ректификационную колонну).
- Двухколонная схема с тройным испарением (включает отбензинивающую колонну и одну сложную ректификационную колонну).

ТАБЛИЦА 1  
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ АТМОСФЕРНЫХ КОЛОНН И ВЫЯВЛЕНИЕ ИХ ПРЕИМУЩЕСТВ И НЕДОСТАТКОВ

• Название и изображение схемы	• Описание	• Преимущества и недостатки
<p>Схема № 1. Атмосферная перегонка по одноколонной схеме с однократным испарением.</p>  <p>Рис. 1. Принципиальная схема атмосферной перегонки с однократным испарением нефти – установка АТ: I – нефть, II – газ, III – бензин, IV – керосин, V – дизельное топливо, VI – мазут, VII – вода.</p>	<p>Данная схема чаще всего применяется для нефтей с постоянным составом и низким содержанием растворенных в ней газов [5, 2]. Подача нефти осуществляется через насос Н-1. Далее нефть попадает в ректификационную колонну К-1, пройдя теплообменники и трубчатую печь П-1. В ректификационной колонне, работающей при атмосферном давлении, нефть разделяется на целевые фракции. Из куба колонны выходит мазут [6].</p>	<p>Преимущества.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Проста в аппаратном оформлении.</li> <li>• Компактна.</li> <li>• Небольшое потребление энергии.</li> <li>• Низкая металлоемкость.</li> <li>• Минимальная температура нагрева сырья.</li> </ul> <p>Недостатки.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ограниченная технологическая гибкость.</li> <li>• Ограниченный отбор легких фракций.</li> </ul>
<p>Схема № 2. Одноколонная схема с двукратным испарением.</p>  <p>Рис. 2. Принципиальная одноколонная схема с двукратным испарением: 1 – эвапоратор (предварительный испаритель), 2 – сложная ректификационная колонна, 3 – отпарные колон-</p>	<p>Данная схема применяется для малосернистых нефтей. [3]. Она широко распространена на отечественных заводах. Нефть подогревается и подается в испаритель 1. В испарителе 1 отделяются легкие бензиновые фракции и поступают в колонну 2, минуя печь. Водяной пар подается под нижнюю тарелку.</p>	<p>Преимущества.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Уменьшение нагрузки на сырьевой насос, вызванной давлением.</li> <li>• Снижение нагрузки на печь.</li> </ul> <p>Недостатки.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Сильная коррозия колонны при плохой подготовке сернистой нефти на ЭЛОУ.</li> </ul>

<p>ны.</p> <p>Схема № 3. Двухколонная атмосферная перегонка по схеме двукратного испарения.</p>  <p>Рис. 3. Принципиальная двухколонная схема с двукратным испарением атмосферной перегонки нефти на установке ЭЛОУ-АВТ: I – отбензинивающая колонна, II – атмосферная колонна, III – отпарные колонны, 1 – нефть, 2 – легкий бензин 38-165 °С, 3 – тяжелый бензин 95-180 °С, 4 – керосиновая фракция 180-220 °С, 5 – легкая дизельная фракция 220-280 °С, 6 – тяжелая дизельная фракция 280-350 °С, 7 – мазут 350-500 °С, 8 – газ, 9 – водяной пар.</p>	<p>Нефть 1 нагревают в теплообменнике и отправляют на разделение в отбензинивающую колонну I. Из верха колонны выходят газ и легкий бензин, а снизу – отбензиненная нефть. Газ и легкий бензин, которые выходят через верх колонны подают в теплообменник-конденсатор. Конденсат поступает в емкость для орошения, часть его подается в верх колонны в виде острого орошения – флегмы. После колонны I отбензиненная нефть подается через трубчатую печь в атмосферную колонну II. Сверху колонны выводится тяжелый бензин, а через колонны III фракции с различными температурами кипения, снизу мазут 7. В атмосферной колонне II находится 2 циркуляционных орошения, с помощью которых отводится тепло. Вниз атмосферной и стриппинг-колонн для выпаривания легкокипящих фракций подается водяной пар 9 [5].</p>	<p>Преимущества.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Достаточная технологическая гибкость.</li> <li>• Универсальность.</li> <li>• Снижение нагрузки на насос.</li> <li>• Уменьшение коррозии сложной колонны.</li> </ul> <p>Недостатки.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокая температура нагрева нефти.</li> <li>• Для обеспечения надежного теплообмена между средами необходимо поддерживать высокую температуру в нижней части первой колонны за счет флегмы – это является самым большим недостатком.</li> <li>• Необходимость доп. оборудования: колонна, насосы и конденсаторы-охладители.</li> </ul>
<p>Схема №4. Схема с трехкратным испарением нефти.</p>  <p>Рис. 4. Трехколонная схема с трехкратным испарением: 1 – нефть, 2 – газы и пары бензина, 3 – отбензиненная нефть, 4 – тяжёлые светлые фракции, 5 – лёгкий бензин, 6 – тяжё-</p>	<p>Данная схема применяется для больших установок, производительность которых доходит до 12 млн. т. в год. Нефть поступает в испаритель 15, пройдя через секцию теплообменников 14. Затем часть нефти поступает из эвaporатора 15 поступает в отбензинивающую колонну 18, а часть нагревается в печи 17 и поступает в атмосферную колонну 20. Сверху колонны 18 отво-</p>	<p>Преимущества.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Эффективное извлечение легких фракций.</li> <li>• Высокая степень четкости ректификации.</li> <li>• Гибкость в применении технологий.</li> </ul> <p>Недостатки.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Значительные финансовые вложения, как на стадии создания, так и в процессе эксплуатации.</li> </ul>

<p>лый бензин, 7 – керосин, 8 – лёгкое дизельное топливо, 9 – остаток колонны, 10 – тяжёлое дизельное топливо, 13 – утяжелённый мазут, 14 – блок теплообменников, 15 – эвапоратор, 16 – насос, 17 – трубчатая печь, 18 – отбензинивающая колонна, 19 – стриппинг-секции, 20 – атмосферная колонна, 21 – вакуумная колонна.</p>	<p>дят газ и легкий бензин, снизу более тяжелые светлые фракции, а сбоку тяжелые бензиновые. А из верхней части атмосферной колонны 20 выходят тяжелые остатки бензина, из стриппинг-колонн – керосин и легкое диз. топливо. Остаток атмосферной колонны – мазут – направляется в ВК [5].</p>	
<p>Схема № 5. Схема двойного отбензинивания топлива перед атмосферной колонной [6].</p>  <p>Рис. 5. Трехколонная схема с двукратным испарением – установка АТ с двумя отбензинивающими колоннами: 1 – блок предварительной подготовки нефти по обессоливанию и обезвоживанию; 2, 3 – отбензинивающие колонны; 4 – секция получения СУГ и бензиновой фракции; 5 – колонна атмосферной перегонки; I – нефть; II – сжиженный нефтяной газ; III – легкая бензиновая фракция; IV – средняя бензиновая фракция; V – тяжелая бензиновая фракция; VI – керосиновая фракция; VII – дизельная фракция; VIII – мазут.</p>	<p>Данная схема наиболее популярна для крупных установок, производительность которых достигает 24-40 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Нефть подвергается термической обработке и процессу обессоливания 1. Затем она направляется в колонну дегазации 2 и колонну отгонки легких компонентов 3. Сверху колонн 2 и 3 выводится дистиллят. После его отправки в секцию 4, происходит процесс получения сжиженного нефтяного углеводородного газа (СУГ) и бензиновой фракции. 2/3 бензиновой фракции, отобранной из нефти, подвергаются разгонке в колонне 5 при атмосферном давлении. Куб колонны атмосферной перегонки направляется на вакуумную перегонку [7].</p>	<p>Преимущества.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Доля отбензиненного отложения солей на поверхности печных труб снижается.</li> <li>• Низкое давление в теплообменниках и змеевиках печи.</li> <li>• Возможность получения бензина с низкой температурой кипения расширяет ассортимент получаемых фракций.</li> <li>• Коррозионно-активные компоненты нефти отделяются в стриппинг-колоннах, которые дешевле атмосферных.</li> </ul> <p>Недостатки:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Поскольку в отбензинивающих колоннах отбираются самые легкие бензины, атмосферная колонна работает в более жестких условиях.</li> <li>• Высокие капитальные и эксплуатационные затраты из-за большого количества оборудования.</li> <li>• Высокое энергопотребление из-за одного ЦО.</li> <li>• Установка имеет относительно высокий расход топлива.</li> </ul>

## IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К основным технологическим схемам атмосферных колонн установок АВТ, АТ относятся.

- Одноколонная схема с однократным испарением – АТ (включает одну сложную ректификационную колонну и боковые отпарные секции).
- Одноколонная схема с двукратным испарением (включает в себя предварительный испаритель-эвапоратор и атмосферную колонну).
- Двухколонная схема с двукратным испарением (включает отбензинивающую колонну и одну сложную ректификационную колонну).
- Трехколонная схема с двукратным испарением (включает 2 отбензинивающие колонны и одну сложную ректификационную колонну).
- Двухколонная схема с тройным испарением (включает отбензинивающую колонну и одну сложную ректификационную колонну).

Наиболее перспективной является схема атмосферной перегонки с двукратным испарением, включающая в себя отбензинивающую колонну и атмосферную. Для оптимизации схемы теплообмена предпочтительнее в колонне должно быть одно острое орошение и два циркуляционных.

При оценке преимуществ и недостатков предоставленных технологических установок выявлены следующие проблемы, возникающие при атмосферной перегонке.

1. Ректификация протекает нечетко.
2. Низкая доля отгона из-за недостаточного нагрева сырья.
3. Низкая эффективность контактных устройств.
4. Обводненность продукта при использовании водяного пара.
5. Возникновение коррозии [8].

Качество продукта из атмосферной колонны зависит от подготовки сырья. Поэтому многие технологические схемы АТ и АВТ в настоящее время находятся в стадии модернизации различными способами [9].

Основные способы модернизации работы установок АТ, АВТ:

- выбор режима оптимальной работы установки и ее технологической схемы, исходя из потенциально-го содержания фракций в нефти;
- замена контактных устройств колонн на более новые и усовершенствованные;
- оптимизация системы теплообмена путем предварительного нагрева сырья;
- модернизация системы охлаждения аппаратов путем введения циркуляционных орошений;
- увеличение энергоэффективности установки [10].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казанцев А. И., Кожухова Н. Ю. Пути повышения эффективности установок атмосферно-вакуумной перегонки нефти // Лесной и химический комплексы - проблемы и решения : сб. материалов по итогам Всерос. науч.-практ. конф., Красноярск, 02–04 сент. 2019 г. Красноярск : Изд-во Сиб. гос. ун-т науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, 2019. С. 347–349.
2. Алмабеков О. А., Ибрашева Р. К., Шаихова Ж. Е., Узденова Э. К. Совершенствование технологических схем атмосферной перегонки нефти // Вестник Алматинского технологического университета. 2014. № 2. С. 52–54.
3. Нефтегазовое дело : учеб. пособие : в 6 т. / Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т ; под ред. А. М. Шаммазова. СПб. : Недра, 2011. Т. 4: Основы нефтепереработки / А. Ф. Ахметов, Н. К. Кондрашева, Е. В. Герасимова. 2012. 279 с. ISBN 978-5-905153-25-9.
4. Alfke G., Irion W. W., Neuwirth O. S. Oil refining // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000. Vol. 35. P 207–261. DOI: 10.1002/14356007.a18\_051.pub2.
5. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. для вузов. СПб. : Недра, 2013. 544 с. ISBN: 978-5-905153-44-2.

6. ИТС 30-2017. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Переработка нефти=Oil refining. Введ. 2018-05-01. URL: <https://docs.cntd.ru/document/555664731> (дата обращения: 12.10.2023).

7. ИТС 30-2017. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Переработка нефти=Oil refining. Введ. 2018-05-01. URL: <https://docs.cntd.ru/document/555664731> (дата обращения: 12.10.2023).

8. Chambers B., Srinivasan S., Yap K. M., Yunovich M. Corrosion In Crude Distillation Unit Overhead Operations: A Comprehensive Review // NACE CORROSION. 2011. Vol. 11360. URL: <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR11/All-CORR11/119776> (date accessed: 12.10.2023).

9. Бабенцева, Р. О., Макаров А. В., Новожилова А. И. Современное аппаратурное оформление атмосферной перегонки нефти // Научно-исследовательские публикации. 2022. № 5. С. 29–33.

10. Увеличение энергоэффективности в процессе атмосферной перегонки нефти / В. А. Бабкин, Ф. А. Бурюкин, А. С. Киселева [и др.] // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 325, № 3. С. 56–63.