

**Вестник Пермского
университета. Серия «Химия»**

Том 10 (2020)
Выпуск 4

Научный журнал
Основан в 2011 году
Выходит 4 раза в год

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

В журнале публикуются теоретические статьи и статьи, содержащие результаты оригинальных исследований по неорганической, органической, аналитической, физической химии, электрохимии, коррозии, химии природных и биологически активных соединений, а также рецензии на публикации по теме издания.

**Vestnik Permskogo
universiteta. Seriya «Khimiya»**

Tom 10 (2020)
Vyпуск 4

Nauchnyy zhurnal
Osnovan v 2011 godu
Vykhodit 4 raza v god

Uchreditel': Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Permskiy gosudarstvennyy natsional'nyy issledovatel'ski universitet»

V zhurnale publikuyutsya teoreticheskie stat'i i stat'i, sodержashchie rezul'taty original'nykh issledovaniy po neorganicheskoy, organicheskoy, analiticheskoy, fizicheskoy khimii, elektrokhimii, korroziologii, khimii prirodnykh i biologicheskii aktivnykh soedineniy, a takzhe retsenzii na publikatsii po teme izdaniya.

**Bulletin of Perm University.
CHEMISTRY**

Volume 10 (2020)
Issue 4

Scientific journal
Founded in 2011
Published 4 times a year

Founder: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Perm State National Research University"

The journal publishes theoretical articles and articles containing the results of original research on inorganic, organic, analytical, physical chemistry, electrochemistry, korroziology, chemistry of natural and biologically active compounds, reviews of publications on the subject of publication.

Главный редактор журнала:

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной безопасности

Пермского государственного национального исследовательского университета

© Редакционная коллегия, 2020

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).

Свид. о регистрации ПИ № ФС77-66772 от 08 августа 2016 г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

- Ашихмина Тамара Яковлевна**,
д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой химии
Вятского государственного гуманитарного университета,
зав. лабораторией биомониторинга Института биологии
Коми НЦ УрО РАН, г. Киров;
- Балакирев Владимир Федорович**,
д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник РАН,
глав. науч. сотр. лаборатории статики и кинетики
процессов института металлургии УрО РАН,
Заслуженный деятель науки и техники РФ,
Лауреат Государственной премии РФ,
г. Екатеринбург;
- Бузулюков Виктор Иванович**,
д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры
физической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;
- Васин Виктор Алексеевич**,
д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии
Мордовского государственного университета,
г. Саранск;
- Введенский Александр Викторович**,
д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической
химии Воронежского государственного университета,
г. Воронеж;
- Вигдорovich Владимир Ильич**,
д-р хим. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ,
главный научный сотрудник лаборатории
организации хранения и защиты техники от коррозии
Всероссийского НИИ использования техники
и нефтепродуктов, г. Тамбов;
- Данилов Вячеслав Петрович**,
д-р хим. наук, профессор, главный научный сотрудник
лаборатории синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН,
г. Москва;
- Долганов Александр Викторович**,
канд. хим. наук, зав. кафедрой общей
и неорганической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;
- Ильин Константин Кузьмич**,
д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей
и неорганической химии Саратовского государственного
университета, г. Саратов;
- Ким Дмитрий Гыманович**,
д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии
Южно-Уральского государственного
университета, г. Челябинск;
- Майстренко Валерий Николаевич**,
д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии
Башкирского государственного университета, г. Уфа;
- Решетников Сергей Максимович**,
д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
фундаментальной и прикладной химии Удмуртского
государственного университета, г. Ижевск;
- Сайкова Светлана Васильевна**,
д-р хим. наук, доцент, профессор кафедры физической
и неорганической химии Сибирского федерального
университета, г. Красноярск;
- Стрельников Владимир Николаевич**,
д-р техн. наук, профессор, директор института
технической химии УрО РАН, г. Пермь;
- Улахович Николай Алексеевич**,
д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
неорганической химии Казанского (Приволжского)
федерального университета, г. Казань.
- Сафармамадов Сафармамад Муборашоевич**,
д-р хим. наук, профессор кафедры
неорганической химии Таджикского национального уни-
верситета, г. Душанбе, Таджикистан.

EDITORIAL BOARD

- Ashikhmina Tamara Yakovlevna**,
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of Department of Chemistry, Vyatka State University of
Humanities, Head of the laboratory of biomonitoring
Institute of Biology of Komi Science Centre (Kirov, Russia);
- Balakirev Vladimir Fedorovich**,
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Corresponding Member of
the Russian Academy of Sciences, Adviser RAS
chief researcher, Laboratory of statics and kinetics of process, Insti-
tute of Metallurgy UB RAS, Honored Worker of Science and Tech-
nology of the Russian Federation, Laureate of the State Prize of the
Russian Federation, (Ekaterinburg, Russia);
- Buzulukov Viktor Ivanovich**,
Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Physical
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);
- Vasin Viktor Alekseevich**,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
Mordovia State University (Saransk, Russia);
- Vvedenskiy Aleksandr Viktorovich**,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry,
Voronezh State University (Voronezh, Russia);
- Vigdorovich Vladimir Il'ich**,
Doctor of Chemical Sciences, Chief scientific officer
Laboratory storage organization and protect equipment from
corrosion, All-Russian Research Institute of technology and the
use of petroleum products (Tambov, Russia);
- Danilov Vyacheslav Petrovich**,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Chief Researcher, Laboratory synthesis of functional
materials, and mineral processing IGIC RAS
(Moscow, Russia);
- Dolganov Aleksandr Viktorovich**,
Candidate of Chemical Sciences,
Head of the Department of General and Inorganic
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);
- Il'in Konstantin Kuz'mich**,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of General and Inorganic Chemistry,
Saratov State University (Saratov, Russia);
- Kim Dmitriy Gymnanovich**,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
South Ural State University (Chelyabinsk, Russia);
- Maystrenko Valeriy Nikolaevich**,
Doctor of Chemical Sciences, professor,
Head of the Department of Analytical Chemistry,
Bashkir State University (Ufa, Russia);
- Reshetnikov Sergey Maksimovich**,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Fundamental and Applied Chemistry,
Udmurt State University (Izhevsk, Russia);
- Saykova Svetlana Vasil'evna**,
Doctor of Chemical Sciences, Docent,
Department of Physical and Inorganic Chemistry,
Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia);
- Strel'nikov Vladimir Nikolaevich**,
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Director of the Institute of Technical Chemistry UB RAS (Perm,
Russia);
- Ulakhovich Nikolay Alekseevich**,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Kazan Federal University (Kazan, Russia);
- Safarmamadov Safarmamad Muborashoevich**,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Tajik National University (Dushanbe, Tajikistan);

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Дегтев Михаил Иванович,

д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь – главный редактор;

Кетов Александр Анатольевич,

д-р. техн. наук, профессор, профессор кафедры охраны окружающей среды Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь;

Котегов Виктор Петрович,

д-р. мед. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Кудряшова Ольга Станиславовна,

д-р. хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаборатории гетерогенных равновесий Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Мазунин Сергей Александрович,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Масливец Андрей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Машевская Ирина Владимировна,

д-р. хим. наук, профессор, декан химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Некрасов Денис Денисович,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Рогожников Сергей Иванович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шейн Анатолий Борисович,

д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шкляев Юрий Владимирович,

д-р. хим. наук, профессор, лаборатория синтеза активных реагентов отдела органического синтеза УрО РАН, г. Пермь

Шуров Сергей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

EDITORIAL STAFF

Degtev Mikhail Ivanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Analytical Chemistry,
Perm State University, Perm;

Zubarev Mikhail Pavlovich,

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry,
Perm State University, Perm – Editor-in-Chief;

Ketov Alexandr Anatol'evich,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Department of Environmental Protection,
Perm National Research Polytechnic University, Perm;

Kotegov Viktor Petrovich,

Doctor of Medical Sciences, Professor,
Department of Natural and Bioactive Compounds,
Perm State University, Perm;

Kudryashova Ol'ga Stanislavovna,

Doctor of Chemical Sciences, professor,
Leading Researcher of laboratory of heterogeneous equilibria
Natural Sciences Institute of Perm State University, Perm;

Mazunin Sergey Aleksandrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Inorganic Chemistry,
Perm State University, Perm;

Maslivets Andrey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Organic Chemistry,
Perm State University, Perm;

Mashevskaya Irina Vladimirovna,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Dean of the Faculty of Chemistry,
Perm State University, Perm;

Nekrasov Denis Denisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Natural and Bioactive Compounds,
Perm State University, Perm;

Rogozhnikov Sergey Ivanovich,

Candidate of Chemical Sciences, associate professor,
Department of Analytical Chemistry,
Perm State University, Perm;

Shein Anatoliy Borisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry,
Perm State University, Perm;

Shklyayev Yuriy Vladimirovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Laboratory synthesis of active reagents
Department of Organic Synthesis,
UB RAS (Perm, Russia);

Shurov Sergey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
Perm State University, Perm.

СОДЕРЖАНИЕ

С.А. Денисова, А.О. Хомутова, А.М. Елохов Концентрирование органических реагентов и их комплексов с ионами металлов в системах на основе смесей анионных и катионных ПАВ	338
О.С. Кудряшова, А.М. Елохов Очистка тяжелых жидкостей глушения на основе солей кальция от нефти экстракцией поверхностно-активными веществами	348
А.Ю. Максимов, А.В. Шилова, В.А. Демаков, А.С. Литасова, В.А. Щетко Экстракция гумата калия из материала, полученного путём микробиологической переработки кородревесных отходов	356
В.И. Кичигин Импеданс реакции выделения водорода по механизму Фольмера–Гейровского при различной форме зависимости теплоты адсорбции водорода от степени заполнения	370
Д.С. Надольский, А.Г. Докучаев, Н.А. Медведева Механизм формирования карбидокремниевого покрытия диффузионным методом в кремниевой засыпке на углерод-углеродных композиционных материалах	385
И.О. Осоргина, В.В. Шадрин Исследование влияния метода изготовления тонкостенных полиуретановых изделий на их механические характеристики	402

CONTENTS

S.A. Denisova, A.O. Khomutva, A.M. Elokhov Extraction of organic complex-forming reagents and their complexes with metal ions in systems based on mixtures of anionic and cationic surfactants	338
O.S. Kudryashova, A.M. Elokhov Decontamination of heavy killing fluids based on calcium salts from oil by surfactants extraction	348
A.Yu. Maksimov, A.V. Shilova, V.A. Demakov, A.S. Litasova, V.A. Shchetko Extraction of potassium humate from material obtained by microbiological processing of woodwood waste	356
V.I. Kichigin Impedance of the hydrogen evolution reaction via the Volmer–Heyrovsky mechanism with different forms of coverage dependence of the heat of hydrogen adsorption	370
D.S. Nadolskiy, A.G. Dokuchaev, N.A. Medvedeva Mechanism of formation of silicon carbide coating through the pack cementation process on carbon-carbon composite materials	385
I.V. Osorgina, V.V. Shadrin Study of the influence of the method of manufacturing thin walled polyurethane products on their mechanical characteristics	402

УДК 542.061

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-338-347

С.А. Денисова¹, А.О. Хомутова¹, А.М. Елохов^{1,2}¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия² Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ
С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ
НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ ПАВ**

В работе исследовано распределение ряда органических комплексообразующих реагентов в системах бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия (оксифос Б) – хлорид алкилбензилдиметиламмония (катамин АВ) – вода и оксифос Б – третичный оксиэтилированный амин кислот кокосового масла (ethomeen C/15) – вода, а также предложена методика экстракционно-спектрофотометрического определения тория с арсеназо III. Определен состав образующегося комплексного соединения и его устойчивость.

Ключевые слова: ионные поверхностно-активные вещества; арсеназо III; торий; жидкостная экстракция; спектрофотометрия

S.A. Denisova¹, A.O. Khomutva¹, A.M. Elokhov^{1,2}¹ Perm State University, Perm, Russia² Institute of Natural Science, Perm State University, Perm, Russia

**EXTRACTION OF ORGANIC COMPLEX-FORMING REAGENTS
AND THEIR COMPLEXES WITH METAL IONS IN SYSTEMS
BASED ON MIXTURES OF ANIONIC AND CATIONIC SURFACTANTS**

The work investigates the distribution patterns of organic complexing reagents in the potassium bis(alkylpolyoxyethylene)phosphate (oxyphos B) – alkylbenzyltrimethylammonium chloride (catamine AB) – water and oxyphos B – tertiary oxyethylated amine of coconut oil acids (ethomeen C / 15) – water systems, and also proposed a method for the extraction-spectrophotometric determination of thorium with arsenazo III. The composition of resulting complex compound and its stability have been determined.

Keywords: ionic surfactants; arsenazo III; thorium; liquid-liquid extraction; spectrophotometry

Поверхностно-активные вещества и водорастворимые полимеры нашли широкое применение в методах экстракционного концентрирования различных по природе веществ, в том числе и ионов металлов [1, 2]. Применение для экстракции ионных ПАВ имеет ряд преимуществ, среди которых следует отметить растворимость экстракта в воде, легкое сочетание экстракции с различными физико-химическими методами анализа вследствие отсутствия хромофорных групп в молекулах ПАВ и их низкого времени удерживания, расширение перечня извлекаемых ионов металлов и повышение селективности экстракции вследствие наличия функциональных групп, способных к комплексообразованию, с ионами металлов. Среди анионных ПАВ в экстракции нашли применение додецилсульфат [3] и додецилсульфонат натрия [4], алкилбензолсульфо кислота [5, 6], бис(алкилполиоксиэтилен)-фосфат калия (оксифос Б) [7, 8], среди катионных – хлориды ацетилпиридиния [9], алкилтриметиламмония [10], алкилбензилдиметиламмония [11] и другие.

В последние годы распространение получила экстракция смесями катионных и анионных ПАВ, расслаивание которых осуществляется вследствие химического взаимодействия и не требует использования неорганических высаливателей или высоких температур [12, 13]. Ранее нами были исследованы фазовые равновесия и экстракционная способность смесей оксифоса Б с катамином АБ и показана возможность концентрирования ионов металлов в виде галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов, извлекающихся по катионообменному и анионообменному механизму в зависимости от кислотности среды [14, 15].

Помимо ионообменного механизма экстракции, концентрирование металлов в системах на основе ПАВ возможно по координационному механизму с применением органических комплексообразующих реагентов, которые в присутствии ионов металлов образуют окрашенные соединения, концентрирующиеся в фазу ПАВ. Системы на основе смесей катионных и анионных оксиэтилированных ПАВ сравнительно редко используются для данной цели, поэтому представляло интерес изучить распределение органических реагентов и их комплексов с ионами металлов в системах на основе смесей оксифоса Б и катионных ПАВ.

Объекты и методы исследования

В работе использованы:

1. Оксифос Б ($[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6]_2\text{POOK}$, $n=8-10$, ТУ 2484-344-05763441-2001, основное вещество – 98 %).
2. Ethomeen C/15 ($\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$, содержание основного вещества – 100 %).
3. Катамин АБ ($[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^-$, $n=10-18$, ТУ 9392-003-48482528-99, основное вещество – 49–51%).
4. Органические комплексообразующие реагенты: арсеназо I, арсеназо III, хромазурол S, эриохром черный Т, ализарин-комплексон, хромовый темно-синий, эриохромцианин R, ксиленоловый оранжевый, 4-(2-пиридалазо)-резорцин, 1-(2-пиридалазо)-2-нафтол. Растворы с концентрацией 10^{-3} моль/л готовили растворением навески реагента в дистиллированной воде или этаноле. Раствор арсеназо III 10^{-4} моль/л готовили разбавлением раствора 10^{-3} моль/л.

5. Сульфат тория (IV) квалификации х.ч. Растворы с концентрацией 10^{-3} моль/л готовили растворением навески солей в воде. Раствор арсеназо III с концентрацией 10^{-4} моль/л готовили разбавлением раствора 10^{-3} моль/л.

Границы области расслаивания в системе eth-25 – вода определяли визуально-политермическим методом. Герметично закрытые пробирки, содержащие смеси исходных компонентов, помещали в термостат и нагревали при периодическом встряхивании со скоростью $1^\circ\text{C}/5$ мин, вблизи температуры расслаивания, которую определяли по появлению устойчивой опалесценции, скорость нагрева снижали.

Экстракцию органических комплексообразующих реагентов и тория в присутствии арсеназо III осуществляли следующим образом: в градуированные пробирки вносили 4,0 мл eth-25 или 1,0 г КО-67,5, необходимый объем раствора реагента и, в случае необходимости раствора соли тория, доводили объем дистиллированной водой до 20 мл. Полученную смесь перемешивали и выдерживали в термостате при 70°C для системы eth-25 – вода или 50°C для системы КО-67,5 – вода в течение 15–30 минут, после чего смесь охлаждали и отделяли водную фазу.

Спектры поглощения регистрировали на приборе СФ-2000 в стеклянных кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см, измерение оптической плотности при разработке спектрофотометрической методики осуществляли на приборе ЮНИКО-2100 в стеклянных кюветах.

Исследования состава комплексного соединения и его устойчивости осуществляли стандартными спектрофотометрическими методами, подробно описанными в литературе [16].

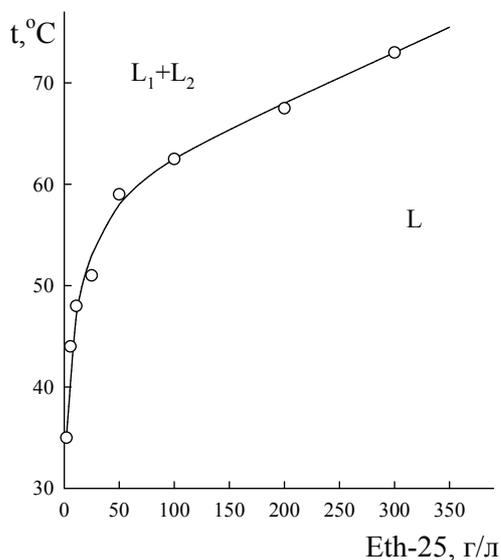
Результаты и их обсуждение

Выбор температурно-концентрационных параметров процесса традиционно осуществляется на основании фазовых диаграмм экстракционных систем. В случае систем, содержащих смеси катионных и анионных ПАВ, на первом этапе выбирается соотношение ПАВ, обеспечивающее образование расслаивание при минимальной температуре, (как правило, близкое к эквимолярному соотношению ПАВ), а затем на основании анализа псевдодвойной системы смесь ПАВ – вода устанавливаются приемлемые для работы температура и содержание воды в экстракционной системе. В работе [14] определено, что для смесей оксифоса Б и катамина АБ минимальную температуру расслоения имеют растворы смеси ПАВ, содержащей 67,5 мас. % оксифоса Б и 32,5 мас. % катамина АБ (далее КО-67,5).

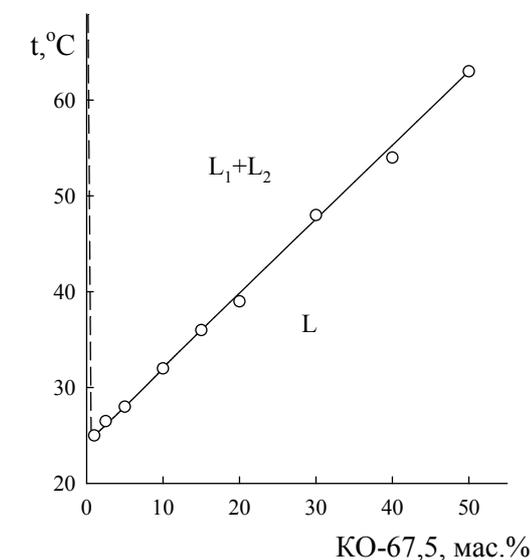
Так как природа катионного ПАВ оказывает влияние на температуру расслаивания, дополнительно исследована возможность экстракции в системе, образованной хлоридной солью псевдокатионного оксиэтилированного ПАВ ethomeen C/15 (далее ethomeen C/15·HCl), который получили нейтрализацией ethomeen C/15 эквивалентным количеством хлороводородной кислоты. В предварительных опытах установлено, что минимальные температуры расслоения имеют водные растворы, полученные из смеси, содержащей 25 мас. % ethomeen C/15·HCl и 75 мас. % оксифоса Б (далее eth-25).

Далее визуально-политермическим методом изучена фазовая диаграмма псевдодвойной системы eth-25 – вода (рис. 1, а). Данные о фазовых равновесиях в псевдодвойной системе КО-67,5 – вода (рис. 1, б) взяты из работы [14].

Обе фазовые диаграммы содержат одну линию, разграничивающую область расслаивания ($L_1 + L_2$) и гомогенную область (L). Область расслаивания расширяется с ростом тем-



а



б

Рис. 1. Фазовая диаграмма псевдодвойных систем eth-25 – вода (а) и KO-67,5 – вода (б)

На первом этапе исследовано распределение $1 \cdot 10^{-6}$ моль органических комплексообразующих реагентов в системах eth-25 – вода и KO-67,5 – вода. Максимум светопоглощения реагентов определяли на основании спектров светопоглощения. Степень излучения (R) и коэффициент распределения (D) рассчитывали по величине оптической плотности рафината, которую измеряли на спектрофотометре UN-ICO 2100 в стеклянных кюветах:

$$D = \frac{A_2 - A_1}{A_1} \cdot \frac{V_{раф}}{V_э}, \quad R = \frac{D}{D + (V_{раф} / V_э)},$$

где A_1 и A_2 – оптические плотности рафината после экстракции и рафината с добавкой распределяемого реагента, соответственно; $V_э$ и $V_{раф}$ – равновесные объемы экстракта и рафината, мл.

пературы, поэтому осуществление реакции возможно при температуре более 60°C в системе eth-25 – вода и более 40°C в системе KO-67,5 – вода.

Представленные в табл. 1 значения степени извлечения и коэффициентов распределения являются средними по двум параллельным измерениям.

Установлено, что в системе eth-25 – вода с коэффициентами распределения выше 50 в фазу ПАВ концентрируются: арсенazo III, хромазуrol S, эриохром черный T, хромовый темно-синий, и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол. Коэффициенты распределения всех исследованных реагентов в системе KO-67,5 – вода ниже, чем в системе eth-25 – вода, что свидетельствует о большей гидрофильности образующегося в системе экстракта. Низкие коэффициенты распределения большинства реагентов связаны, вероятно, помимо высокой гидрофильности экстрактов, с их высокой электропроводностью, что дополнительно препятствует концентрированию неионизированных молекул реагентов.

Распределение органических комплексообразующих реагентов в системах eth-25– вода и КО-67,5 – вода

Краситель	λ_{max} , нм	eth-25– вода		КО-67,5 – вода	
		R, %	D	R, %	D
Арсеназо I	505	24,5	6	44,6	15
Арсеназо III	560	65,7	36	49,0	18
Хромазуол S	464	78,3	68	35,3	10
Эриохром черный T	547	79,8	75	13,9	3
Ализарин-комплексон	560	59,3	27	28,7	7
Хромовый темно-синий	550	80,5	78	55,1	23
Эриохромцианин R	430	58,7	27	23,9	6
Ксиленоловый оранжевый	420	24,9	6	55,6	24
4-(2-пиридалазо)резорцин	420	60,3	29	-	-
1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	420	74,6	56	-	-

Полученные данные являются основой для разработки экстракционно-фотометрических методик определения микроколичеств ионов металлов в виде комплексных соединений с указанными органическими реагентами. Арсеназо III является одним из наиболее активно применяемых органических реагентов для определения редкоземельных элементов, актинидов и лантанидов, поэтому представляло интерес исследовать возможность его использования при разработке экстракционно-фотометрической методики определения ионов металлов в водных растворах. Предварительными исследованиями установлено, что максимальную контрастность и интенсивность окраски при экстракции в системе eth-25– вода в присутствии арсеназо III дает торий (IV).

Сняты спектры светопоглощения экстрактов, содержащих арсеназо III и комплексное соединение арсеназо III с торием (IV) (рис. 2). Буферные растворы при изучении спектров не вводились. Спектр экстракта, содержащего арсеназо III, снятый на фоне воды (1, рис.2), имеет два максимума при 405 и 520 нм. На спектре экстракта, содержащего арсеназо III и Th(IV), снятого на фоне воды (2, рис. 2) помимо максимумов при 405 и 520 нм, отвечающих

поглощению реагента, присутствуют два неразрешенных максимума при 615 и 665 нм, отвечающих комплексному соединению тория с арсеназо III, что соответствует литературным данным [17]. Спектр экстракта, содержащего комплекс арсеназо III с Th(IV), снятый на фоне красителя (3, рис. 2), имеет максимум при 630 нм.

Дальнейшие исследования показали, что контрастность окраски и величина оптической плотности при длине волны, отвечающей максимуму светопоглощения комплексного соединения, максимальна при использовании буферного раствора с pH = 3,0 (глицин +HCl), развитие окраски наблюдается практически сразу и меняется во времени несущественно.

Для построения градуировочного графика в градуированные пробирки с притертой пробкой помещали 4,0 мл eth-25, от 0,5 до 6,0 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора Th(IV), перемешивали, вводили 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора арсеназо III, доводили объем до 20 мл, перемешивали и термостатировали при 70°C в течение 15–20 минут, после охлаждения до комнатной температуры экстракт отделяли, добавляли 2 мл буферного раствора (pH = 3,0), доводили объем дистиллированной водой до 5 мл и из-

меряли оптическую плотность при 630 нм в кюветах на 1 см на фоне холостой пробы, приготовленной аналогично.

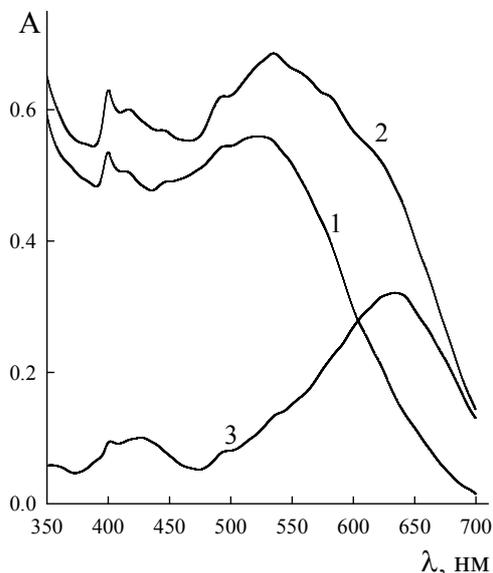


Рис. 2. Спектры светопоглощения экстрактов, содержащих арсеназо III и его комплекс с Th(IV) (СФ-2000, стеклянные кюветы, l = 1 см, С (арсеназо (III)) = $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, С(Th) = $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Градуировочный график (рис. 3) линеен в интервале содержаний тория $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2,3–11,6 мг/л). Рассчитанное значение коэффициента молярного поглощения составляет 8 042 ($\lambda_{\text{max}} = 630$ нм), что существенно меньше, чем для данных по комплексообразованию в водных растворах ($\epsilon = 130\,000$ по данным [17]). Наблюдаемое снижение коэффициента молярного поглощения, вероятно, связано с эффективной солюбилизацией комплексного соединения мицеллами ПАВ. Воспроизводи-

мость экстракционно-фотометрической методики определения Th(IV) с арсеназо III проверена методом введено-найдено (табл. 2) с использованием стандартного раствора тория (IV). Концентрацию Th(IV) в исходном растворе определяли гравиметрическим методом.

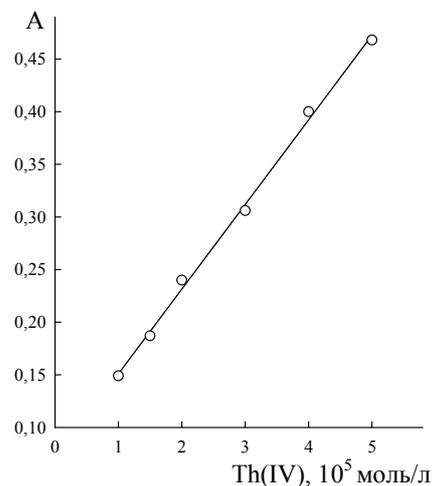


Рис. 3. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения Th(IV) с арсеназо III в системе ethomeen C/15-HCl – оксифос Б – вода (С (арсеназо III) = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH = 3,0; $\lambda = 630$ нм; l = 1 см; ЮНИКО-2100)

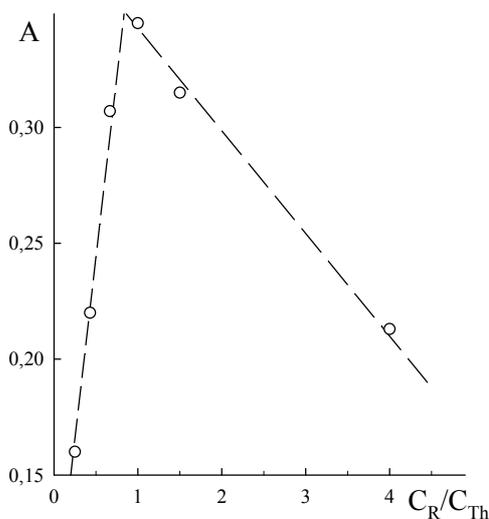
Состав комплексного соединения тория (IV) с арсеназо III определяли методом изомолярных серий (рис. 4, а) и методом насыщения (рис. 4, б). Используя данные метода насыщения, состав комплексного соединения также определяли методами билогарифмических зависимостей и Асмуса. Результаты всех методов свидетельствуют об эквимольном взаимодействии арсеназо III с торием (IV), что соответствует литературным данным [17].

Таблица 2

Проверка воспроизводимости экстракционно-фотометрической методики определения Th(IV) с арсеназо III методом введено-найдено (P=0,95, n=3)

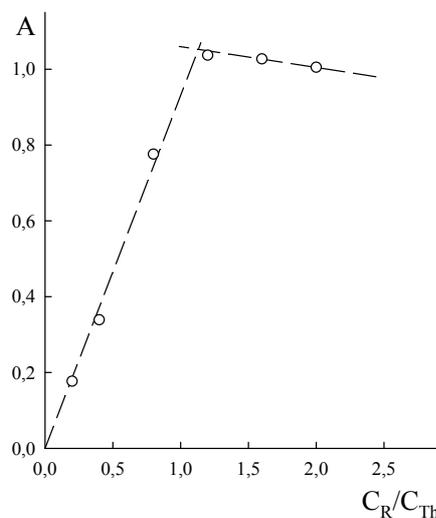
Введено Th(IV), мг/л	Найдено Th(IV), мг/л	$X_{\text{ср.}}$	S_r	y
5,00	5,44	5,274	0,05	0,45
	5,15			
	5,24			

Методом разбавления Бабко определена константа устойчивости комплекса тория с



а

арсеназо III (β), значение которой составило $4,11 \cdot 10^6$ ($\log \beta = 6,55$).



б

Рис. 4. Определение состава комплекса Th(IV) с арсеназо III методом изомолярных серий (а) и методом насыщения (б) ($C(\text{арсеназоIII}) = C(\text{Th}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH = 3,0; $\lambda = 630$ нм; $l = 1$ см)

Таким образом, системы на основе смесей катионных и анионных ПАВ могут использоваться для экстракционно-фотометрического определения ионов металлов с органическими реагентами. Разработанная методика определения тория (IV) с арсеназо III требует проведения дополнительных исследований в части установления мешающего влияния ионов металлов и апробации на модельных смесях, со-

держащих торий (IV). Однако в силу низкой избирательности арсеназо III она может быть пригодна лишь для группового определения лантанидов и актинидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АА-АА-А20-120081990070-9).

Библиографический список

1. Noorashikin M.D.S., Sohaimi N.M., Suda N., et al. The application of cloud point extraction in environmental analysis // Journal of Sustainability Science and Management 2017. Vol. 12. P. 79–95.
2. Arya S.S., Kaimal A.M., Chib M., et al. Novel, energy efficient and green cloud point extraction: technology and applications in food processing // Journal of food science and technology. 2019. Vol. 56, №. 2. P. 524–534.
3. Tagashira S, Ichimaru T., Nozaki K., et al. Surfactant gel extraction of metal ammine complexes using SDS and KCl at room temperature, and a small-angle x-ray diffraction study of the surfactant phase // Solvent Extraction Research and Development. 2013. Vol.30. P.39–52.
4. Ji G., Bi Ch., Wang Q., et al. Determination of Etofenprox in environmental samples by HPLC after anionic surfactant micelle-mediated extraction (coacervation extraction) // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2006. Vol. 384. P. 1423–1427.

5. Заболотных С.А., Желнина В.О., Денисова С.А., и др. Использование расслаивающейся системы вода – антипирин – алкилбензол-сульфо кислота для экстракции ионов металлов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2017. Т. 10, № 4. С. 536–544.
6. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция ионов металлов диантипирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензол-сульфо кислоты // Вода: химия и экология. 2017. № 1 (103). С. 73–79.
7. Денисова С.А., Останина Н.Н., Леснов А.Е., и др. Экстракционные возможности расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат натрия // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 5. С.475–478.
8. Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. Высаливание бис(алкилполиоксиэтилен) фосфата калия солями аммония как основа разработки процессов мицеллярной экстракции // Журнал общей химии. 2015. Т. 85, № 11. С. 1918–1923.
9. Murakami Y., Hiraiwa K., Sasaki Y., et al. Surfactant gel adsorption of platinum (II),(IV) and palladium (II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA // Analytical sciences. 2007. Vol. 23, №. 9. P. 1147–1149.
10. Crick E.W., Conte E.D Alkyltrimethylammonium surfactant-mediated extractions: characterization of surfactant-rich and aqueous layers, and extraction performance // Journal of Chromatography A. 2000. Vol. 887. P.87–93.
11. Исаева Ю.И., Елохов А.М., Денисова С.А., и др. Растворимость и экстракция ионов металлов в системах неорганическая кислота – хлорид алкилбензилдиметиламмония – вода // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 2. С. 220–224.
12. Xu J., Li X., Li C., et al. Hexafluoroisopropanol-induced salt-free cationic surfactant coacervate extraction method for determination of fluoroquinolones in milk samples // Food Chemistry. 2018. Vol. 242. P. 122–130.
13. Vichapong J., Santaladchaiyakit Y., Burakham R. Determination of benzimidazole anthelmintics using HPLC after vortex-assisted mixed anionic–cationic surfactant-enhanced emulsification microextraction with solidification of floating organic droplet procedure // Journal of Food Composition and Analysis. 2015. Vol. 37. P. 30–37.
14. Елохов А.М., Богомолов Н.В., Денисова С.А., и др. Разработка экстракционных систем для концентрирования ионов металлов на основе синергетических смесей калий бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата и алкилбензилдиметил аммония хлорида // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. №2. С. 206–210.
15. Елохов А.М., Богомолов Н.В., Денисова С.А., и др. Закономерности высаливания и экстракция ионов металлов синергетическими смесями бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия и хлорида алкилбензилдиметил аммония в политермических условиях // Известия Академии наук. Серия Химическая. 2018. №9. С. 1612–1616.
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
17. Саввин С.Б. АрсенazoIII. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М.: Атомиздат, 1966. 257 с.

References

1. Noorashikin, M.D.S., Sohaimi, N.M., Suda, N., Aziz, H.Z., Zaini, S.R.M., Kandasamy, S. and Suresh, K. (2017), “The application of cloud

- point extraction in environmental analysis”, *Journal of Sustainability Science and Management*, vol. 12, pp. 79–95.
- Arya, S.S., Kaimal, A.M., Chib, M., Sonawane, S.K., and Show, P.L. (2019), “Novel, energy efficient and green cloud point extraction: technology and applications in food processing”, *Journal of food science and technology*, vol. 56, no. 2, pp. 524–534.
 - Tagashira, S., Ichimaru, T., Nozaki, K., and Murakami, Y. (2013), “Surfactant gel extraction of metal ammine complexes using sds and kcl at room temperature, and a small-angle X-ray diffraction study of the surfactant phase”, *Solvent extraction research and development, Japan*, vol. 20, pp. 39–52.
 - Jia, G., Bi, C., Wang, Q., Qiu, J., Zhou, W. and Zhou, Z. (2006), “Determination of Etofenprox in environmental samples by HPLC after anionic surfactant micelle-mediated extraction (coacervation extraction)”, *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 384, no. 6, pp. 1423–1427.
 - Zabolotnykh, S.A., Zhelnina, V.O., Denisova, S.A., Elokhov, A.M. and Lesnov, A.E. (2017), “The water–antipyrine–alkyl benzene sulfonic acid stratifying system to extract metal ions”, *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, vol. 10, no. 4, pp. 536–544.
 - Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2017), “Gel extraction of metal ions using dianthapyrylium alkanes in stratified water systems based on alkyl benzene sulfonic acid”, *Voda: khimiya i ekologiya*, no. 1, pp. 73–79.
 - Denisova, S.A., Ostanina, N.N., Lesnov, A.E. and Kudryashova O.S. (2013), “Extraction possibilities of stratified system water – oxyphos B – sodium sulphate”, *Chemistry for Sustainable Development*, no. 5, pp. 475–478.
 - Elokhov, A.M., Lesnov, A.E. and Kudryashova, O.S. (2015), “Salting out of potassium bis (alkylpolyoxyethylene) phosphate with ammonium salts as the base of micellar extraction processes development”, *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 85, no. 11, pp. 2657–2662.
 - Murakami, Y., Hiraiwa, K., Sasaki, Y., Fujiwara, I., and Tagashira, S. (2007), “Surfactant gel adsorption of platinum (II),(IV) and palladium (II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA”, *Analytical sciences*, vol. 23, no. 9, pp. 1147–1149.
 - Crick, E.W. and Conte, E.D. (2000), “Alkyl-trimethylammonium surfactant-mediated extractions:: characterization of surfactant-rich and aqueous layers, and extraction performance”, *Journal of Chromatography A*, vol. 877, no. 1–2, pp. 87–93.
 - Isaeva, Y.I., Elokhov, A.M., Denisova, S.A., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2019), “Solubility and Extraction of Metal Ions in Inorganic Acid–Alkylbenzyl-dimethylammonium Chloride–Water Systems”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 93, no. 2, pp. 255–259.
 - Xu, J., Li, X., Li, C., Chen, J. and Xiao, Y. (2018), “Hexafluoroisopropanol-induced salt-free cationic surfactant coacervate extraction method for determination of fluoroquinolones in milk samples”, *Food chemistry*, vol. 242, pp. 122–130.
 - Vichapong, J., Santaladchaiyakit, Y., Burakham, R., Kanchanamayoon, W. and Srijaranai, S. (2015), “Determination of benzimidazole anthelmintics using HPLC after vortex-assisted mixed anionic–cationic surfactant-enhanced emulsification microextraction with solidification of floating organic droplet procedure”, *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 37, pp. 30–37.

14. Elokhov, A.M., Bogomolov, N.V., Denisova, S.A., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A. E. (2018), "Phase equilibria and extraction of metal cations in the systems based on synergistic mixtures of potassium bis (alkylpolyoxyethylene) phosphate and alkylbenzyltrimethylammonium chloride", *Russian chemical bulletin*, vol. 67, no. 2, pp. 206–210.
15. Elokhov, A.M., Bogomolov, N.V., Denisova, S.A., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2018), "Regularities of salting-out and metal ion extraction by synergistic mixtures of potassium bis (alkylpolyoxyethylene) phosphate and alkylbenzyltrimethylammonium chloride under polythermic conditions", *Russian Chemical Bulletin*, vol. 67, no. 9, pp. 1612–1616.
16. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986), *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance on photometric methods of analysis], Khimiya, Leningrad, Russia.
17. Savvin, S.B. (1966), *Arsenazo III. Metody fotometricheskogo opredeleniya redkikh i aktinidnykh elementov* [Arsenazo III. Methods of photometric determination of rare and actinide elements], Atomizdat, Moscow, Russia.

Об авторах

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
sw.denisova@yandex.ru

Хомутова Алина Олеговна
студент, кафедра аналитической химии
и экспертизы
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Елохов Александр Михайлович,
кандидат химических наук, доцент, кафедра
неорганической химии, химической технологии
и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
candidate of chemistry, associate professor,
Department of analytical chemistry and expertise,
Perm State University
614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia
sw.denisova@yandex.ru

Khomutova Alina Olegovna,
student, Department of analytical chemistry and
expertise,
Perm State University
614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia

Elokhov Aleksandr Mikhailovich
candidate of chemistry, associate professor,
Department of inorganic chemistry, chemical
technology and technosphere safety
Perm State University
614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia
elhalex@yandex.ru

Информация для цитирования:

Денисова С.А., Хомутова А.О., Елохов А.М. Концентрирование органических реагентов и их комплексов с ионами металлов в системах на основе смесей анионных и катионных ПАВ // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 4. С. 338–347. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-338-347.

Denisova S.A., Khomutova A.O., Elokhov A.M. *Kontsentrirovanie organicheskikh reagentov i ikh kompleksov s ionami metallov v sistemakh na osnove smesei anionnykh i kationnykh PAV* [Extraction of organic complex-forming reagents and their complexes with metal ions in systems based on mixtures of anionic and cationic surfactants] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 4. P. 338–347 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-4-338-347.

УДК 544.344 : 542.061

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-348-355

О.С. Кудряшова^{1,3}, А.М. Елохов^{1,2}¹Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия³Пермский государственный аграрно-технологический университет, Пермь, Россия

ОЧИСТКА ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОСТЕЙ ГЛУШЕНИЯ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ ОТ НЕФТИ ЭКСТРАКЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

В работе исследованы фазовые равновесия в псевдотройной системе [50 % нитрата кальция + 50 % хлорида кальция] – хлорид алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ) – вода при 25°C. Определены концентрационные границы области расслаивания и условия проведения экстракции нефти из тяжелой жидкости на основе нитрата и хлорида кальция. Определено влияние концентрации катамина АБ в расслаивающейся системе и концентрации нефти в тяжелой жидкости на ее степень извлечения. Установлено, что максимальная степень извлечения нефти составляет 85 % при содержании катамина АБ в расслаивающейся смеси 9,1 мас. %.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества; нитрат кальция; хлорид кальция; жидкостная экстракция; нефтепродукты

O.S. Kudryashova^{1,3}, A.M. Elokho^{1,2}¹Natural Science Institute, Perm State University, Perm, Russia²Perm State University, Perm, Russia³Perm State Agrarian-Technological University, Perm, Russia

DECONTAMINATION OF HEAVY KILLING FLUIDS BASED ON CALCIUM SALTS FROM OIL BY SURFACTANTS EXTRACTION

Phase equilibrium in the [50% calcium nitrate + 50% calcium chloride] – alkylbenzyl dimethyl ammonium chloride (catamine AB) – water pseudo-ternary system has been investigated at 25°C. The concentration boundaries of stratification region and conditions for oil extraction from heavy workover fluids based on calcium nitrate and calcium chloride have been determined. The influence of the catamine AB concentration in a stratified system and the oil concentration in a heavy killing fluid on its extraction ratio has been determined. It was found that the maximum oil extraction ratio is 85% with the catamine AB content in the stratified mixture of 9.1 %

Keywords: surfactants; calcium nitrate; calcium chloride; liquid-liquid extraction; petroleum products

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются приемлемой альтернативой органическим растворителям в жидкостной экстракции, так как являются нелетучими веществами с низкой токсичностью и в ряде случаев с высокой степенью биоразлагаемости. Кроме того, экстракты, полученные в системах на основе ПАВ, хорошо растворимы в воде, что значительно упрощает дальнейшие стадии анализа за счет сочетания экстракции и большинства физико-химических методов анализа (спектрофотометрия, хроматография и другие). Однако в отличие от органических растворителей, которые практически не растворимы в воде, создание расслаивания в системах с ПАВ возможно лишь при нагревании их водных растворов выше определенной температуры – «точки помутнения» [1, 2] или высаливания ПАВ из растворов неорганическими солями [3, 4]. Начиная с 1980-х гг., экстракция ПАВ получила широкое распространение при анализе техногенных и природных объектов, пищевых продуктов и биоматериалов в качестве способа пробоподготовки при определении тяжелых и цветных металлов [5, 6], лекарственных средств [7, 8], органических токсикантов [9, 10]. Другим направлением развития экстракции ПАВ является концентрирование продуктов биосинтеза [11, 12], причем проведение экстракции при сравнительно низких температурах и использование в качестве высаливателя питательных сред или буферных растворов позволяет извлекать метаболиты без вреда для продуцирующих микроорганизмов.

В процессе эксплуатации и ремонта нефтяных скважин образуется значительное количество тяжелых жидкостей глушения, содержащих различное количество сырой нефти. В

настоящее время в силу отсутствия эффективных методов очистки тяжелых жидкостей для повторного использования производится их захоронение, наносящее значительный вред окружающей среде. Простота аппаратного оформления и возможность автоматизации процесса жидкостной экстракции ПАВ позволяет предложить его использование для очистки тяжелых жидкостей от нефти. Широкое распространение получили тяжелые жидкости на основе водных растворов смеси хлорида и нитрата кальция, имеющие плотность 1350–1600 кг/м³ в зависимости от состава [13, 14]. Таким образом, целью настоящего исследования стало определение принципиальной возможности очистки тяжелых жидкостей глушения на основе солей кальция от нефти экстракцией ПАВ.

Объекты и методы исследования

В работе использованы: катионное ПАВ – катамин АБ ($[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, $n = 10–18$, хлорид алкилбензилдиметиламмония, основное вещество – 49,0–51,0 %; третичные амины – 0,5 %; соли третичных аминов – 1,7 %), безводный хлорид кальция и тетрагидрат нитрата кальция квалификации ч.д.а, вода дистиллированная, нефть Кокуйского газонефтяного месторождения (Пермский край). Чистоту солей контролировали по величине растворимости в воде при 25°C.

Для определения растворимости и состава твердых фаз применяли метод сечений [15, 16]. В качестве физического свойства жидкой фазы использовали показатель преломления, который измеряли на рефрактометре ИРФ-454Б при 25°C. Герметично закрытые пробирки со смесями-навесками (по 5 г при точности взвешивания на аналитических весах

± 0.0002 г) термостатировали при $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ до установления равновесия, что подтверждалось постоянством показателя преломления жидкой фазы во времени. Отсчет значений показателя преломления производили для двух-трех проб одного раствора и дважды для каждой пробы при различных положениях лимба дисперсии. Принятое значение было средним из приведенного количества измерений.

Экстракцию нефти осуществляли в делительных воронках. В воронку помещали 15,0 г модельной тяжелой жидкости состава 25.0 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 25.0 мас. % CaCl_2 , 50.0 мас. % воды и навеску нефти. Полученную смесь тщательно перемешивали (до полного растворения солей) и добавляли катамин АБ, после чего гетерогенную смесь встряхивали в течение 3 минут. Степень извлечения нефти рассчитывали по остаточному содержанию в рафинате гравиметрическим методом согласно ПНД Ф 14.1:2.116-97.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований подобрано ПАВ, обеспечивающее образование расслаивания в широком концентрационном интервале при введении в его водные растворы нитрата и хлорида кальция. Ряд исследований, посвященных закономерностям высаливания неионных оксиэтилированных ПАВ из растворов солей, свидетельствует, что образование области расслаивания в системах с нитратами и хлоридами двухзарядных металлов возможно только при температуре выше комнатной [17], что усложнило бы процесс экстракции. Наиболее перспективным является катионное ПАВ хлорид алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ), которое хорошо высаливается хлоридом и

нитратом кальция при комнатных температурах [18].

В качестве модельной выбрана смесь, содержащая 50 мас. % хлорида кальция и 50 мас. % нитрата кальция. 50 % водный раствор указанной смеси используется в качестве тяжелой жидкости глушения с плотностью 1600 кг/м^3 . На первом этапе изотермическим методом сечений исследованы фазовые равновесия в системе $[50\% \text{CaCl}_2 + 50\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ – катамин АБ – вода при 25°C . Изучено пять сечений треугольника состава, исходящих из вершины $[50\% \text{CaCl}_2 + 50\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ на сторону катамин АБ – вода в точки с концентрацией катамина АБ 10.0; 20.0; 30.0; 50.0 и 100.0 мас.%. Так как катамин АБ представляет собой водный раствор хлорида алкилбензилдиметиламмония за вершину «Катамин АБ» на фазовой диаграмме принят технический продукт.

На фазовой диаграмме системы (рис. 1) установлены области: L – гомогенная; L_1+L_2 – расслаивания; L_1+L_2+S – монотектического равновесия. Ноды в области расслаивания незначительно расходятся в сторону псевдодвойной системы $[50\% \text{CaCl}_2 + 50\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ – вода, что свидетельствует о преобладающем взаимодействии в этой двойной подсистеме. Область монотектического равновесия незначительна по площади, положение предельной ноды монотектического равновесия не определено, в связи с длительным установлением равновесия в этой области. Состав насыщенных растворов приведен в таблице.

С целью сравнения высаливающей способности индивидуальных солей и их смеси построены границы областей расслаивания в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (CaCl_2 или смесь солей) – катамин АБ – вода (рис. 2). Данные по высали-

ванию катамина АБ хлоридом и нитратом кальция взяты из работы [18].

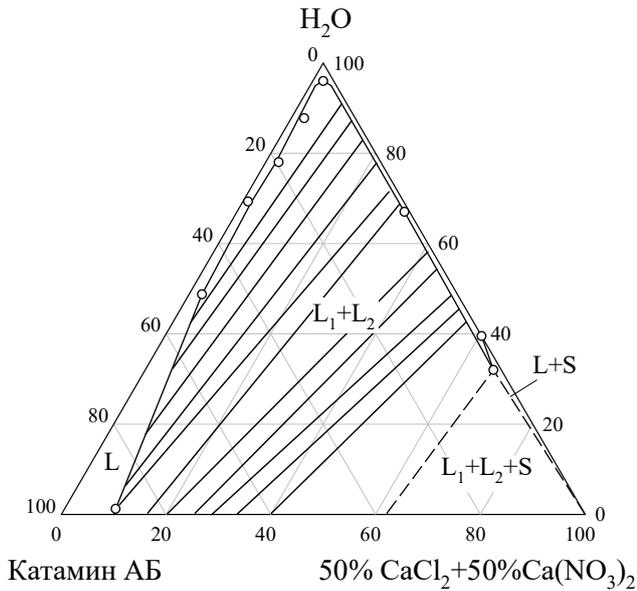


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы [50%CaCl₂ + 50% Ca(NO₃)₂] – катамин АБ – вода при 25°C

Состав насыщенных растворов системы [50%CaCl₂ + 50% Ca(NO₃)₂] – катамин АБ – вода при 25°C

Состав насыщенного раствора, мас. %			Равновесные фазы
50%CaCl ₂ + 50% Ca(NO ₃) ₂	Вода	Катамин АБ	
9,8	1,2	89,0	L ₁ +L ₂
2,5	48,8	48,8	L ₁ +L ₂
1,7	69,3	29,0	L ₁ +L ₂
2,0	78,0	20,0	L ₁ +L ₂
1,0	95,0	4,0	L ₁ +L ₂
2,0	96,0	2,0	L ₁ +L ₂
32,0	67,0	1,0	L ₁ +L ₂
66,5	32,0	1,5	L ₁ +L ₂
60,5	39,5	0,0	L+S

Высаливающая способность нитрата кальция в отношении катамина АБ значительно выше, чем у хлорида кальция, поэтому расслаивание образуется при меньшей концентрации соли. Высаливающая способность смеси 50 % CaCl₂ + 50 % Ca(NO₃)₂ близка к нитрату кальция, что свидетельствует о доминирующем влиянии нитрат-иона на процесс высаливания. В работах [18, 19] отмечено, что высаливание

катионных ПАВ, в том числе и катамина АБ, является результатом обменного взаимодействия аниона высаливателя и положительно заряженных групп на поверхности мицелл ПАВ. Так как величина энергии Гиббса гидратации нитрат-иона (-300 кДж/моль) больше, чем у хлорид-иона (-340 кДж/моль), то образующийся ионный ассоциат катамина АБ с нитрат-ионом гидратируется в меньшей степени и поэтому его высаливающая способность выше.

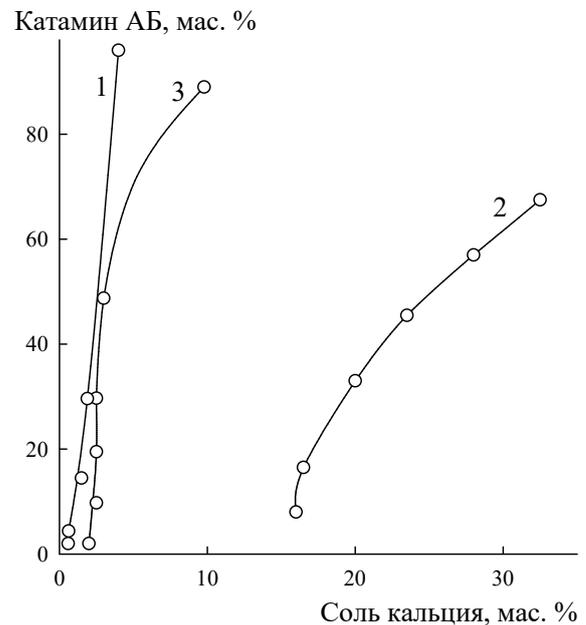
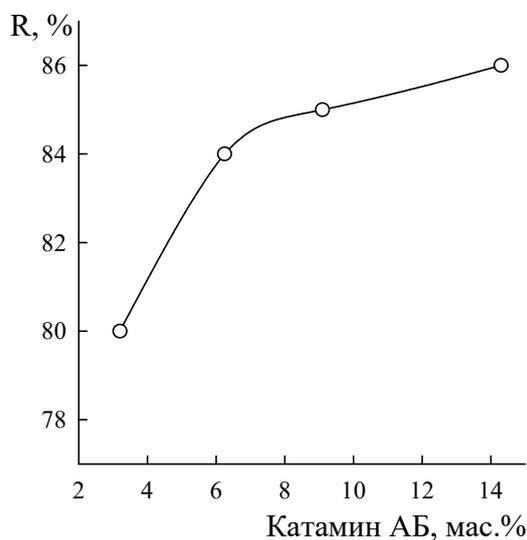


Рис. 2. Граница области расслаивания в системах соль кальция – катамин АБ – вода при 25°C: 1 – Ca(NO₃)₂, 2 – CaCl₂, 3 – 50%CaCl₂ + 50% Ca(NO₃)₂

Экстракцию нефти исследовали на модельной тяжелой жидкости состава 25.0 мас. % Ca(NO₃)₂, 25.0 мас. % CaCl₂, 50.0 мас. % воды. На первом этапе исследовано влияние концентрации катамина АБ на степень извлечения нефти. Составы экстракционных смесей на фазовой диаграмме расположены на линии, соединяющей точку, отвечающую модельной смеси, и вершину, отвечающую катамину АБ.

С ростом концентрации катамина АБ в экстракционной смеси увеличивается объем образующегося экстракта и снижается содержание в нем воды, при этом происходит разбавление исходной тяжелой жидкости, что необходимо учитывать при ее дальнейшем использовании после очистки.

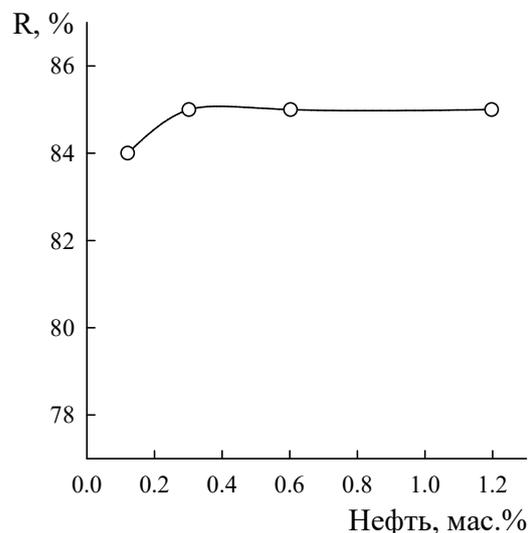
Экспериментально установлено, что с увеличением концентрации в экстракционной системе катамина АБ с 3 до 14 мас. % степень извлечения нефти увеличивается с 80 до 86 % (рис. 3, а). Очевидно, уменьшение концентрации воды в экстракте при увеличении содер-



а

жания катамин АБ благоприятствует концентрированию нефти. Дальнейшее увеличение содержания катамин АБ является нецелесообразным, вследствие значительного разбавления тяжелой жидкости.

На следующем этапе исследовано влияние начальной концентрации нефти в тяжелой жидкости глушения для смеси, содержащей 9.1 мас. % катамина АБ. Установлено, что степень извлечения нефти практически не зависит от ее начальной концентрации и составляет 84–85 % (рис.3, б).



б

Рис. 3. Зависимость степени извлечения нефти от концентрации катамина АБ (а) и начальной концентрации нефти (б): $m(\text{ТЖ}) = 15,0 \text{ г}$, $m(\text{нефти}) = 0,05 \text{ г}$ (а), $m(\text{катамин АБ}) = 1,5 \text{ г}$ (б)

Таким образом, полученные данные по фазовым равновесиям в псевдотрехкомпонентной системе $[50 \% \text{CaCl}_2 + 50 \% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ – катамин АБ – вода и установленные закономерности извлечения нефти из 50 % водного раствора смеси $[50 \% \text{CaCl}_2 + 50 \% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$, позволили доказать принципиальную возможность использования ПАВ для очистки содержащих соли кальция тяжелых жидкостей глушения от нефтепродуктов.

Публикация подготовлена в рамках реализации Программы деятельности научно-образовательного центра мирового уровня «Рациональное недропользование» на 2019–2024 годы при финансовой поддержке Минобрнауки России (распоряжение Правительства РФ от 30 апреля 2019 г. №537) и финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А20-120081990070-9).

Библиографический список

1. *Silva M.F., Cerutti E.S., Martinez L.D.* Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis // *Microchimica Acta*. 2006. Vol. 155, № 3–4. P. 349–364.
2. *Ojeda C.B.* Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications // *Microchimica Acta*. 2012. Vol. 177, №. 1–2. P. 1–21.
3. *Леснов А.Е., Денисова С.А.* Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. 2014. №. 1. С. 79–93.
4. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* Возможность использования систем соль магния – моноалкилполиэтиленгликоль – вода в мицеллярной экстракции // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61, № 2. С. 256–262.
5. *Altunay N.* Utility of ultrasound assisted-cloud point extraction and spectrophotometry as a preconcentration and determination tool for the sensitive quantification of mercury species in fish samples // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. Vol. 189. P. 167–175.
6. *Khudhair A.F., Hassan M.K., Alesary H.F., et al.* A Simple Pre-concentration Method for the Determination of Nickel (II) in Urine Samples Using UV-Vis Spectrophotometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry Techniques // *Indonesian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 19, № 3. P. 638–649.
7. *Giebultowicz J., Kojro G., Piotrowski R., et al.* Cloud-point extraction is compatible with liquid chromatography coupled to electrospray ionization mass spectrometry for the determination of antazoline in human plasma // *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2016. Vol. 128. P. 294–301.
8. *Cacho J.I., Campillo N., Viñas P., et al.* Cloud point extraction and gas chromatography with direct microvial insert thermal desorption for the determination of haloanisoles in alcoholic beverages // *Talanta*. 2016. Vol. 160. P. 282–288.
9. *Ghasemi E., Kaykhaii M.* Application of Micro-cloud point extraction for spectrophotometric determination of Malachite green, Crystal violet and Rhodamine B in aqueous samples // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. Vol. 164. P. 93–97.
10. *Luo X., Zheng H., Zhang Z., et al.* Cloud point extraction for simultaneous determination of 12 phenolic compounds by high performance liquid chromatography with fluorescence detection // *Microchemical Journal*. 2018. Vol. 137. P. 148–154.
11. *Leong Y.K. Lan J.C.W., Loh H.S., et al.* Cloud-point extraction of green-polymers from *Cupriavidus necator* lysate using thermoseparating-based aqueous two-phase extraction // *Journal of bioscience and bioengineering*. 2017. Vol. 123, №. 3. P. 370–375.
12. *Racheva R., Tietgens N., Kerner M., et al.* In situ continuous countercurrent cloud point extraction of microalgae cultures // *Separation and purification technology*. 2018. Vol. 190. P. 268–277.
13. *Рябокоть С.А.* Технологические жидкости для закачивания и ремонта скважин. Краснодар, 2009. 337 с.
14. *Kudryavtsev P., Kudryashova O., Elokhov A.* Solubility, density and freezing temperature in multicomponent systems with potassium and calcium nitrates and chlorides // *Journal “Scientific Israel – Technological Advantages”*. 2018. Vol. 20, № 1. P. 40–45.

15. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратов. ун-т, 1969. 240 с.
16. Кудряшова О.С., Елохов А.М. Изучение тройных расслаивающихся систем методом сечений // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, вып. 4. С. 320–330.
17. Станкова А.В., Елохов А.М., Кудряшова О.С. Высаливающая способность неорганических солей в растворах оксиэтилированных нонилфенолов // Журнал физической химии. 2018. Т. 92, № 7. Р. 1145–1150.
18. Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Чухланцева Е.Ю., и др. Фазовые равновесия в системах вода – катамин АБ – нитрат или/и хлорид кальция // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, вып. 2. С. 126–136.
19. Исаева Ю.И., Елохов А.М., Денисова С.А., и др. Растворимость и экстракция ионов металлов в системах неорганическая кислота – хлорид алкилбензилдиметиламмония – вода // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 2. С. 220–224.
20. Elokhov, A.M., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2016), “Potential of Magnesium Salt – Monoalkylpolyethylene Glycol – Water Systems for Use in Micellar Extraction”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 61, no. 2, pp. 243–249.
21. Altunay, N. (2018), “Utility of ultrasound assisted-cloud point extraction and spectrophotometry as a preconcentration and determination tool for the sensitive quantification of mercury species in fish samples”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 189, pp. 167–175.
22. Ghasemi, E. and Kaykhaii, M. (2016), “Application of Micro-cloud point extraction for spectrophotometric determination of Malachite green, Crystal violet and Rhodamine B in aqueous samples”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 164, pp. 93–97.
23. Luo, X., Zheng, H., Zhang, Z., Wang, M., Yang, B., Huang, L. and Wang, M. (2018), “Cloud point extraction for simultaneous determination of 12 phenolic compounds by high performance liquid chromatography with fluorescence detection”, *Microchemical Journal*, vol. 137, pp. 148–154.
24. Leong, Y.K., Lan, J.C.W., Loh, H.S., Ling, T.C., Ooi, C.W., and Show, P.L. (2017), “Cloud-point extraction of green-polymers from *Cupriavidus necator* lysate using thermo-separating-based aqueous two-phase extraction”, *Journal of bioscience and bioengineering*, vol. 123, no. 3, pp. 370–375.
25. Ryabokon, S.A. (2009), *Tekhnologicheskie zhidkosti dlya zakachivaniya i remonta skvazhin* [Process fluids for completion and workover fluids], Krasnodar, Russia.
26. Kudryavtsev, P., Kudryashova, O. and Elokhov, A. (2018), “Solubility, density and

References

1. Silva, M.F., Cerutti, E.S. and Martinez, L.D. (2006), “Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis”, *Microchimica Acta*, vol. 155, no. 3–4, pp. 349–364.
2. Ojeda, C.B. and Rojas, F.S. (2012), “Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications”, *Microchimica Acta*, vol. 177, no. 1–2, pp. 1–21.
3. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), “Gel extraction with surfactants”, *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Khimiya*, no. 1, pp. 79–93.

- freezing temperature in multicomponent systems with potassium and calcium nitrates and chlorides”, *Journal “Scientific Israel – Technological Advantages”*, vol. 20, no. 1, pp. 40–45.
15. Nikurashina, N.I., Mertslin, R.V. (1969), *Metodsechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnyh sistem*. [The method of sections. Application to the study of his state multiphase multicomponent systems], Saratov. un-t., Saratov.
16. Kudryashova, O.S. and Elokhov, A.M. (2019), “Study of the triple stratifying systems by the section method”, *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya Khimiya*, vol. 9, no. 4, pp. 320–330.
17. Stankova, A.V., Elokhov, A.M. and Kudryashova, O.S. (2018), “Salting-out Ability of Inorganic Salts in Solutions of Ethoxylated Nonylphenols”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 92, no. 7, pp. 1386–1391.
18. Kudryashova, O.S., Lesnov, A.E., Chukhlantseva, E.Yu., Bortnik, K.A. and Denisova, S.A. (2017), “Phase equilibria in water – catamine AB – calcium nitrate or / and chloride systems”, *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya Khimiya*, vol. 7, no. 2, pp.126–136.
19. Isaeva, Y.I., Elokhov, A.M., Denisova, S.A., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2019), “Solubility and Extraction of Metal Ions in Inorganic Acid – Alkylbenzyl dimethylammonium Chloride – Water Systems”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 93, no. 2, pp. 255–259.

Об авторах

Кудряшова Ольга Станиславовна,
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник,
Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4.
oskudr@psu.ru

Елохов Александр Михайлович,
кандидат химических наук, доцент,
кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности,
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
elhalex@yandex.ru

About the authors

Kudryashova Olga Stanislavovna,
Doctor of Chemistry, Professor,
chief research, Natural Science Institute, Perm State University
614990, 4, Genkel st., Perm, Russia.
oskudr@psu.ru

Elokhov Aleksandr Mikhailovich,
Candidane of Chemistry, docent,
Department of inorganic chemistry, chemical technology and technosphere safety, Perm State University
614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia
elhalex@yandex.ru

Информация для цитирования:

Кудряшова О.С., Елохов А.М. Очистка тяжелых жидкостей глушения на основе солей кальция от нефти экстракцией поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 4. С. 348–355. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-348-355.

Kudryashova O.S., Elokhov A.M. *Ochistka tiazhelykh zhidkosteï glusheniia na osnove solei kaltsiia ot nefiti ekstraksiiei poverkh-nostno-aktivnymi veshchestvami* [Decontamination of heavy killing fluids based on calcium salts from oil by surfactants extraction] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 4. P. 348–355 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-4-348-355.

УДК 661.152.4 : 631.879.41 : 631.811.98

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-356-369

А.Ю. Максимов^{1,2}, А.В. Шилова², В.А. Демаков^{1,2}, А.С. Литасова², В.А. Щетко³¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия²Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Пермь, Россия³Институт микробиологии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

ЭКСТРАКЦИЯ ГУМАТА КАЛИЯ ИЗ МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПУТЁМ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОРОДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

Исследовано влияние состава щелочных растворов, температуры и времени инкубации на экстракцию гумата калия из продуктов биотехнологической переработки материала кородревесных отходов Краснокамского короотвала выделенными микроорганизмами-деструкторами лигноцеллюлозных материалов. Показано, что эффективным способом получения гумата калия из данной субстанции является 3-часовая экстракция пирофосфатом или гидроксидом калия при температуре 75 °С. Показано, что полученные препараты гумата калия стимулируют прорастание семян томата. Проведенный вегетационный эксперимент с модельными растениями томатов показал высокую эффективность экстрагированных гуматов, как стимуляторов роста растений. Результаты исследования могут быть использованы для разработки производственного процесса получения препарата гумата калия. В производственном процессе температура экстракции может быть снижена до 50°С без существенного снижения выхода активного продукта.

Ключевые слова: биодеструкция; гумат; гуминовые вещества; кородревесные отходы; щелочная экстракция

A.Yu. Maksimov^{1,2}, A.V. Shilova², V.A. Demakov^{1,2}, A.S. Litasova², V.A. Shchetko³¹Perm State University, Perm, Russia²Perm Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia³Institute of Microbiology, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

EXTRACTION OF POTASSIUM HUMATE FROM MATERIAL OBTAINED BY MICROBIOLOGICAL PROCESSING OF WOODWOOD WASTE

The influence of the composition of alkaline solutions, temperature and incubation time on the extraction of potassium humate from the products of biotechnological processing of the material of bark and wood waste from the Krasnokamsk bark dump by isolated microorganisms-destructors of lignocellulosic materials was studied. It has been shown that an effective method for obtaining potassium humate from this substance is a 3-hour extraction with pyrophosphate or potassium hydroxide when it has been shown that the obtained preparations of potassium humate stimulate the germination of tomato seeds. The conducted vegetation experiment with model tomato plants showed high efficiency of the extracted humates as plant growth stimulators. The results of the study can be used to develop a production process for the preparation of potassium humate. In the production process, the extraction temperature can be reduced to 50°C without significantly reducing the yield of the active product

Keywords: biodegradation; humate; humic substances; bark and wood waste; alkaline extraction

Гуминовые вещества (гуматы и фульвокислоты) – гетерогенные по составу высокомолекулярные гетерополимерные соединения нерегулярного строения, образуемые при трансформации органического вещества отмерших живых организмов, являются важным фактором формирования плодородных почв, экологического равновесия в природной среде, стимулирования роста растений и повышения урожайности сельского хозяйства. Главным источником формирования гуминовых веществ в природе являются части древесных и травянистых растений. Большую роль в их

формировании играют микробиологическая трансформация и химическое окисление растительных лигнинов, танинов, других фенольных соединений. Вследствие разнообразия субстратов и химических реакций, участвующих в формировании гуматов, существует несколько моделей структурных единиц таких молекул (рис. 1, 2). В зависимости от источника выделения в широком диапазоне варьирует как элементный состав гумата, так и природа и количество его структурных единиц и функциональных групп [1, 2].

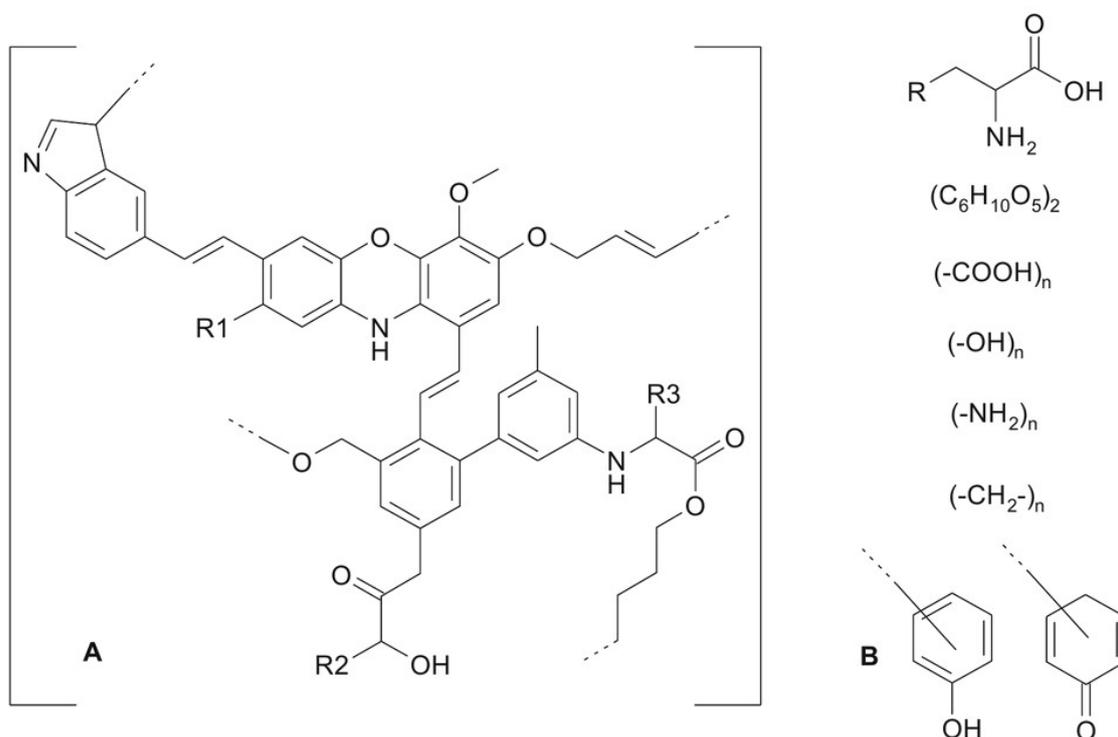


Рис. 1. Гипотетическая формула гуминовых кислот по Орлову:

А – негидролизуемая часть, В – гидролизуемая часть [1]

Общими чертами их строения являются обилие ароматических и циклических элементов, гидрокси-, оксо- и карбоксигрупп, присутствие некоторого количества аминогрупп и линейных фрагментов с ненасыщенными связями. Элементы структуры обуславливают такие особенности гуматов, как бурая окраска,

гетерогенность ИК-спектров, растворимость в щелочных средах и нерастворимость в кислотах, частичную или полную мобилизацию различными органическими и водно-органическими средами, способность к гидрофобным взаимодействиям, ионному обмену, комплексообразованию, эффективной адсорб-

ции и связыванию двух- и трехвалентных катионов, к извлечению ионов тяжелых металлов из растворов, взаимодействию с рядом витаминов и лекарственных препаратов [1, 2]. Данные свойства, а также биогеохимическая роль, биологическая активность, способность нор-

мализовать почвенные экосистемы, подавлять рост многих микроорганизмов и стимулировать рост растений, – делает гуматы ценным продуктом, имеющим широкий спектр применения.

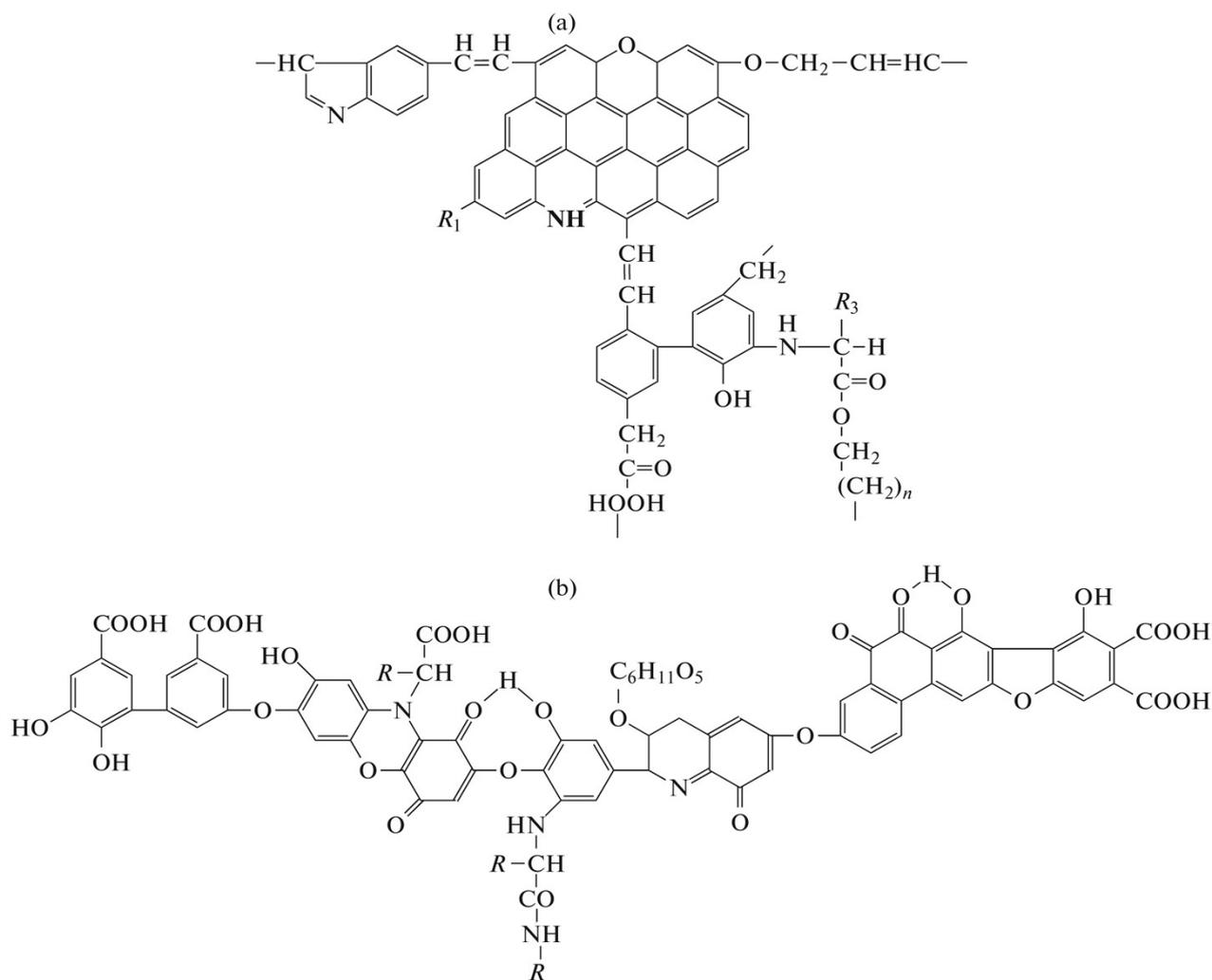


Рис. 2. Схемы структурных ячеек гуминовых кислот:

(а) центральная часть молекулы по Орлову-Чукову и (б) периферическая часть молекулы по Стивенсону [2]

Промышленно препараты гуматов натрия и калия получают из бурых углей, торфа и чернозёмов. При этом переработка угля трудоёмка, а извлекаемые гуматы содержат примеси смол и конденсированных циклических соединений. Лучшие гуматы получаются из торфа, чернозёма. Однако переработка данных ценных видов сырья наносит существенный ущерб природе. Материалы растительного

происхождения, в частности, кородревесные отходы (КДО) целлюлозно-бумажной промышленности и деревообработки, являются ценным биоразлагаемым органическим сырьём, основу сухой массы которых представляют полисахариды – целлюлоза и гемицеллюлоза, а также лигнин. Во многих регионах России места складирования данных отходов представляют собой серьёзную экологическую угрозу

вследствие угрозы возгорания, а также возможности загрязнения прилегающих водоёмов излишними источниками углерода, закисления почв карбоновыми кислотами, образуемыми при окислении полисахаридов [3–6]. Данные материалы, после предварительной микробиологической деструкции и гумификации, можно рассматривать как источник получения высококачественных гуматов. Известно, что компостирование в течение продолжительного периода приводит к формированию гумифицированного питательного грунта [7–9].

Наиболее проблемным объектом складирования КДО в Пермском крае является короотвал Камского ЦБК, расположенный в черте города Краснокамск на мысе между реками Кама и Малая Ласьва. Данный короотвал формировался более 70 лет и его объем составляет более 22 млн куб. м, КДО. В последнее десятилетие он не пополняется. Материал короотвала в существенной степени гумифицирован, однако, степень его гумификации ещё недостаточна для получения гумусовых препаратов из него с хорошим выходом без предварительной переработки.

Нами ранее проведены исследования структуры и состава материала данного короотвала, возможности его ускоренной биодеструкции и гумификации. Было показано, что при длительном хранении материал короотвалов подвергается естественной химической (окислительной) и биологической деградации и гумификации за счет кислорода воздуха и природной микрофлоры, бактерий и грибов – продуцентов целлюлаз, лакказ, пероксидаз. Такой процесс со временем должен приводить к формированию полноценного плодородного грунта, лишённого всех вышеперечисленных

экологических опасностей. Однако этот процесс длителен, зависит от сезонных изменений температуры и осадков и, как нами установлено ранее, многократно замедляется в результате дефицита ряда биогенных элементов и накопления низкомолекулярных продуктов биодegradации. В многометровой толще в условиях обводнения биодegradация нижних слоев замедляется за счет отсутствия кислорода и герметизации. Процессы биологического и химического разложения КДО могут быть ускорены с помощью применения интенсивных микробных биологических технологий в комбинации с коррекцией состава среды и ее аэрацией. Нами показано, что в таком процессе гумификация и переработка кородревесных отходов в плодородный грунт может быть многократно ускорена [5, 10–12].

В частности, известно, что решающую роль в образовании гуминовых кислот играют актиномицеты. Создание оптимальных условий для их развития приводит к накоплению данных соединений.

Известные технологии получения препаратов гуматов в большинстве случаев основаны на различных вариантах сочетания физических (механическое измельчение материала, ультразвуковое диспергирование) и химических воздействий (щелочной или водно-щелочной экстракции и, в ряде случаев, химического окисления, в более редких случаях – экстракции органическими растворителями) [13–18]. Данные методы, вероятно, применимы и к переработанному материалу КДО.

Целью данной работы является исследование возможности получения препарата гумата калия из искусственно гумифицированного материала КДО.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для гумификации использовали КДО Краснокамского короотвала, собранный с глубины 0,3–1 м, в наименьшей степени подвергшийся естественной биодegradации, а также образцы с глубины 2 и 5 м. Материал для работы отбирали в нескольких точках путем бурения скважин. Для экстракции, биотехнологической переработки и гумификации использовали усредненную пробу. Для биодеструкции брали 2 кг материала КДО по сухому весу. Как было определено ранее [3], в материале КДО наблюдается дефицит ряда биогенных элементов (низкие концентрации соединений азота и фосфора, серы, магния, а также ряда микроэлементов), необходимых для активного роста микроорганизмов и интенсификации биодеструкции. В связи с этим для стимуляции процессов биодеструкции в субстрат добавляли 1 М фосфат аммония, забуференный до pH 7,2 в количестве 10 мл/кг, 1 М сульфат магния до концентрации 0,5 мл/кг и раствор микроэлементов. Содержание воды в субстрате доводили до 50%. Процесс биодеструкции проводили в течение 3 месяцев. В таких условиях наблюдалось увеличение скорости биодеструкции целлюлозных компонентов на порядок по сравнению с условиями только увлажнения [10, 12]. Для ускорения процесса переработки КДО в среду добавляли культуры ранее выделенных микроорганизмов-биодеструкторов целлюлозы, лигнина и фенольных веществ в количестве 10^{10} КОЕ. Используемое сообщество предварительно подвергалось селекции на взаимную резистентность для преодоления природного антагонизма.

Таким образом, варианты содержали увлажненный материал КДО со скорректированной солевой средой и внесенным сообществом микроорганизмов для ускоренной искусственной гумификации.

По имеющейся научной и патентной литературе водно-щелочную экстракцию гуматов из сходного сырья – торфа, сапропеля или бурого угля, проводят растворами гидроксидов, карбонатов либо пирофосфатов щелочных металлов. В случаях получения гуматов из углей важным условием высокого выхода является мелкодисперсное механическое измельчение сырья, применение дополнительных физических и физико-химических методов (ультразвуковая и/или электрохимическая обработка и т.д.), применение окислителей (пероксид водорода, перманганат калия и др.). Все эти процедуры в значительной степени увеличивают трудоемкость, длительность и затратность способов получения гуматов. В настоящей работе использовали варианты экстракции гумата с помощью инкубации в среде с гидроксидом и пирофосфатом калия, как наиболее эффективного по данным литературы.

Экстракцию проводили следующим образом: гумифицированную массу смешивали с экстрагирующим раствором гидроксида или/и пирофосфата калия, выдерживали установленное время при установленной температуре. После инкубации экстракт нейтрализовали добавлением пирофосфорной кислоты до pH 8,0.

Гумат калия в твердом виде выделяли осаждением из раствора путем добавления этанола до конечной концентрации 10% (v/v) к жидкому экстракту гумата калия. Полученный осадок бурого цвета отделяли от надосадочной жидкости путем центрифугирования при 13

200 г в течение 10 мин, подсушивали в сушильном шкафу до постоянного веса.

Определение количества гумата проводили по ГОСТ 26213–91 методом И.В. Тюрина, включающим обработку образцов раствором дихромата калия в серной кислоте с последующим спектрофотометрическим определением трехвалентного хрома, эквивалентного содержанию гумуса [18], а также спектрофотометрически [19]. Количество экстрагируемого вещества определяли по весу сухого остатка, высушенного до постоянной массы экстракта.

Выход препарата гумата из переработанного субстрата выражали в мг сухого веса гумата на 1 г исходного субстрата.

Для определения влияния полученных препаратов гумата на рост модельных растений проводили вегетационный опыт с семенами томата низкорослого скороспелого сорта «Балконное чудо». Семена предварительно подвергали поверхностной стерилизации в микропробирках путем погружения в 70%-ный этанол в течение 1 минуты, трижды промывали стерильной дистиллированной водой, выдерживали 10 мин в термостате при 30°C. После этого семена помещали в стерильные чашки Петри из расчета 10 штук на одну чашку на фильтры, заливали стерильной дистиллированной водой и оставляли на 3–7 суток при комнатной температуре для проращивания. Затем семена высевали в предварительно прогретый при 70°C в течение 6 часов грунт – торфо-песчаную смесь (ТПС), состоящую на 70% из торфа, 30% – песка речного. Антисептическую обработку семян и прогрев грунта проводили для предотвращения влияния на результаты ростового эксперимента микробиологических факторов.

Для исследования влияния препаратов гумата на прорастание семян, семена томата помещали на бумажных фильтрах в стерильные чашки Петри из расчета 10 штук на одну чашку, заливали стерильной водой или 0,1%-ным раствором гумата и оставляли на 3–7 суток при комнатной температуре для проращивания.

Результаты и обсуждение

Предварительно проведены модельные долговременные эксперименты по гумификации низкодисперсной фракции КДО с размером твердых частиц до 1 мм ранее выделенными микроорганизмами-биодеструкторами. В связи с дефицитом в среде КДО источников фосфора, азота и ряда микроэлементов, проводили коррекцию среды с помощью моно- и дифосфата калия и аммиачной воды (являющейся отходом полимерного производства), а также растворов солей 2-валентных металлов. Установлено, что при оптимизации элементного состава среды и pH, в результате ферментации искусственным сообществом, состоящим из культур *Cellulomonas* sp. C11 – продуцента фермента целлюлазы, *Streptomyces* sp. 6k – деструктора растительных полимеров и фенольных соединений, *Pseudomonas fluorescens* 16p – биодеструктора лигнина, *Bacillus subtilis* – В27 продуцента гидролитических ферментов и антагониста микромицетов, взятых в равных долях в засевной дозе 10¹⁰ КОЕ/мл, потеря массы КДО по сухому весу в течение 90 суток составляла до 20%. После ферментации полученную массу подвергали центрифугированию. Осадок использовали для выделения препарата гумата.

В процессе экстракции варьировали следующие параметры:

– время инкубации со щелочью;

– температуру;
– концентрацию и состав щелочного раствора.

Для определения влияния температуры и времени инкубации на выход препарата гумата, брали гумифицированный материал КДО в количестве 10 г по сухому весу, добавляли до

100 мл раствор 4,5%-ный пиррофосфата калия и 0,5%-ный раствор КОН, тщательно перемешивали, инкубировали в течение 240 мин при температурах 25, 50 и 75°C. Все варианты приводили к температуре 25 °С. Твердый осадок получали, как описано выше. Результаты экстракции показаны на рис. 3.

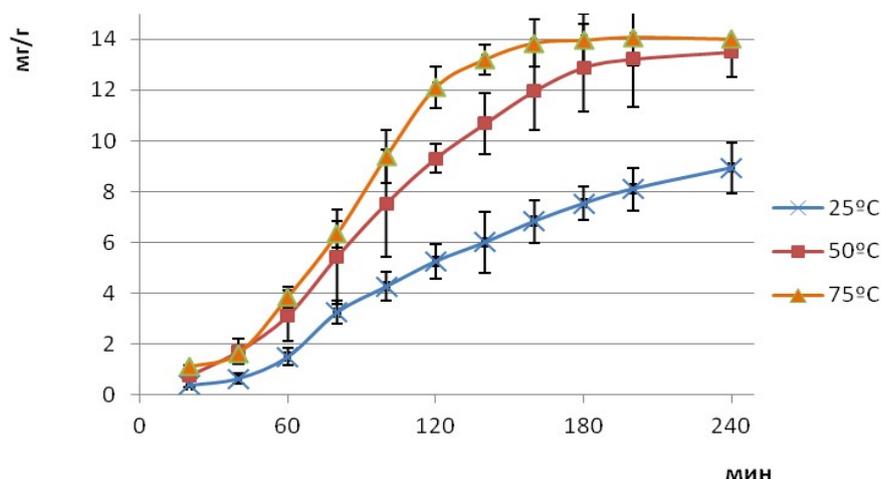


Рис. 3. Зависимость выхода гумата калия (мг/г) от концентрации КОН и времени инкубации

Как видно из рис. 3, при температуре 25°C экстракция была явно не полной. В течение периода эксперимента количество экстрагированного гумата постоянно возрастало. При 75°C количество выделяемого гумата было максимально, в течение 160 часов происходила полная экстракция.

Экстракция при 50°C в течение 180–200 ч лишь на 6–8,5% была ниже, чем в варианте с

температурой 75°C. Поэтому в случае использования температурного режима в производственном процессе, возможно, для сокращения энергозатрат было бы целесообразно использовать среднюю температуру и, вероятно, немного увеличить время инкубации.

Исследовано влияние концентрации КОН на выход гумата после инкубации в течение 180 мин при 75°C (табл. 1).

Таблица 1

Выход препарата гумата в результате экстракции при разных концентрациях КОН

	Концентрация КОН						
	0,1 М	0,2 М	0,5 М	0,75 М	1 М	1,5 М	2 М
Выход гумата, мг/г	7,6±0,3	8,9±0,2	11,6±0,3	12,9±0,4	13,5±0,4	13,8±0,6	13,9±0,7

Установлено, что высокий уровень выхода гумата, близкий к максимальному в используемом диапазоне концентраций, наблюдается при экстракции 1 М концентрацией КОН. При

дальнейшем повышении концентрации КОН выход экстрагируемого продукта увеличивался незначительно.

В практике получения гуминовых препаратов из бурых углей, торфов и сапропелей часто используется экстракция пирофосфатом либо его сочетанием с щелочью. Нами исследовано влияние на выход гумата инкубации в течение 180 мин при 75°C в 4 вариантах соотношений

данных экстрагирующих компонентов при общей их концентрации 1 М (табл.2).

Установлено, что наиболее перспективным является сочетание 0,75М $K_4P_2O_7$ +0,25N KOH, дающее наибольший выход гумата в представленных условиях.

Таблица 2

Выход препарата гумата в результате экстракции при разных концентрациях $K_4P_2O_7$ и KOH

Вариант экстракции	0,25М $K_4P_2O_7$ +0,75N KOH	0,5М $K_4P_2O_7$ +0,5N KOH	0,75М $K_4P_2O_7$ +0,25М KOH	1М $K_4P_2O_7$
Выход гумата, мг/г	13,7±0,4	14,0±0,3	14,2±0,4	13,7±0,3

Из научной и патентной литературы известно, что для выделения гуматов из торфа, бурого угля, сапропеля, наиболее часто используют растворы гидрооксидов, карбонатов, пирофосфатов щелочных металлов и их сочетания [13–18]. Нами исследована эффективность экстракции гумата с применением щелочных растворов разного состава. Использована одностадийная экстракция при 75°C следующими растворами:

1 – 1М K_2CO_3 ;
2 – 1N KOH;
3 – 0,75М $K_4P_2O_7$ +0,25N KOH.

1 – 1М K_2CO_3 ;

2 – 1N KOH;

3 – 0,75М $K_4P_2O_7$ +0,25N KOH.

Результаты представлены на рис. 4.

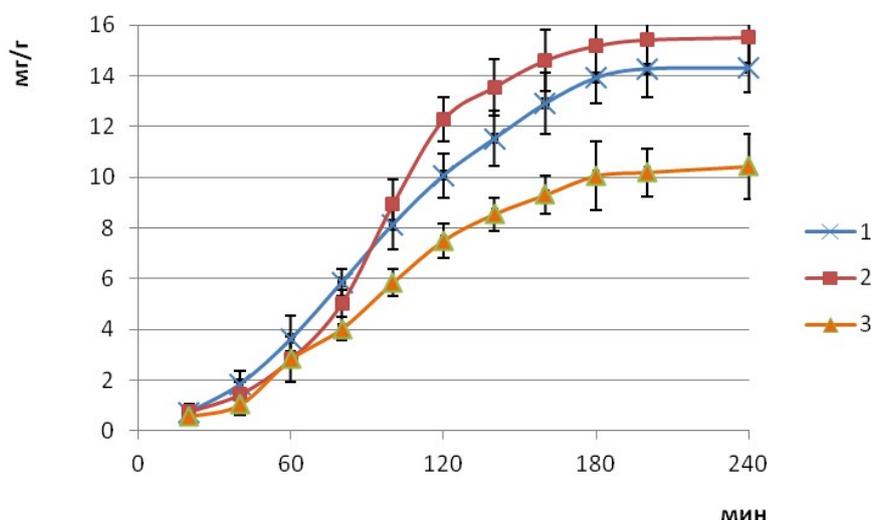


Рис. 4. Зависимость выхода гумата калия (мг/г) от используемого элюирующего щелочного раствора:

1 – 1М K_2CO_3 ; 2 – 1N KOH; 3 – 0,75М $K_4P_2O_7$ + 0,25N KOH

Показано, что наибольший выход гуматов в таких условиях происходит при экстракции смесью пирофосфата и гидроксида калия. Однако при использовании только гидроксида калия количество извлекаемого гумата снижа-

лось незначительно. Наименьший выход гумата наблюдался при экстракции карбонатом калия.

Таким образом, для достижения высокого выхода гуминового препарата при экстракции

из продуктов биодеструкции КДО, высокую эффективность показали варианты с 1N KOH либо 0,75M K₄P₂O₇+0,25N KOH при длительности щелочной инкубации 180 мин и температуре 75°C.

Исследовали влияние полученных препаратов гумата калия на прорастание семян и первичный рост рассады томатов. Для исследования влияния гуматов на рост рассады семена высевали на глубину 2 см в питательный грунт (ТПС). В опытные варианты ТПС вносили растворы препаратов гумата.

Варианты опыта:

- 1) Контроль – ТПС без добавок;
- 2) ТПС + Гумат Na (коммерческий препарат гумата натрия, Merck);
- 3) ТПС + Гумат К 1 (препарат гумата калия, полученный при экстракции с 1M K₂CO₃);
- 4) ТПС + Гумат К 2 (препарат гумата калия, полученный при экстракции с 1N KOH);

5) ТПС + Гумат К 3 (препарат гумата калия, полученный при экстракции с 0,75M K₄P₂O₇ + 0,25N KOH).

В каждый контейнер высевали 5 семян и проводили эксперимент в трех повторностях для каждого варианта. Полив производили стерильной дистиллированной водой. Культивировали при искусственном освещении и температуре 25° C (табл. 2).

Через 72 часа определяли энергию прорастания семян как долю проросших семян от их общего числа в процентах, через 144 часа – всхожесть семян. Через 7 и 28 дней проводили учет морфометрических параметров проростков: длина корней и побегов, свежей и сухой массы корней и побегов. Результаты исследования количественных параметров представлены в виде $M \pm m$ (M – среднее арифметическое значение из выборки, m – стандартное отклонение).

Таблица 2

Влияние обработки семян гуматами калия и натрия на морфометрические характеристики и всхожесть семян томата сорта «Балконное чудо»

Опытный вариант	Контроль (ТПС)	ТПС+ Гумат Na	ТПС+ Гумат К 1	ТПС+ Гумат К 2	ТПС+ Гумат К 3
Время прорастания более 50% семян, сут.	5	5	4	4	4
Энергия прорастания, % (72 ч).	35%	40%	45%	45%	45%
Всхожесть семян, % (144 ч).	71%	77%	86%	85%	89%
Размер проростков на 28-е сут.:					
– длина корня, см;	5,6±0,5	5,8±0,7	6,4±0,6	6,3±0,9	7,1±1,0
– длина ростка, см;	6,6±0,8	6,7±0,7	9,6±1,1	9,7±1,0	10,6±1,2
– общая масса по сухому веществу, г	4,1±0,8	4,2±0,8	5,0±0,9	5,2±0,6	5,8±0,5

Как видно из проведенных экспериментов, обработка семян полученными гуматами калия приводила к увеличению энергии прорастания

семян, а также к повышению их всхожести на 14–18% по сравнению с контрольным вариантом.

На 28-е сутки роста наблюдалось повышение всех исследованных морфометрических параметров проростков томатов. Прирост биомассы за это время составлял 27–41%. При этом наиболее высокие показатели наблюдались при обработке семян гуматом калия, экстрагированным с 0,75М $K_4P_2O_7$ +0,25N КОН, вариант 3.

Полученные данные свидетельствуют о высокой ростостимулирующей активности полученных экстрактов в отношении модельных культурных растений.

Таким образом, исследовано влияние различных условий водно-щелочной экстракции на выход препарата гумата калия при использовании в качестве субстрата продукта микробиологической переработки кородревесных отходов. Оптимизирован метод экстракции гумата калия из переработанной массы КДО. Показано, что в результате щелочной экстракции из плодородного гумифицированного материала, предварительно полученного в результате ферментации КДО с применением культур микроорганизмов-биодеструкторов, могут быть выделены гуминовые препараты. Высокий уровень выхода гумата калия наблю-

дался при экстракции растворами 0,75М $K_4P_2O_7$ +0,25N КОН либо 1N КОН при температуре 75°C в течение 3 часов, последующей коррекции pH среды до 8 и осаждении добавлением этанола до концентрации 10% (v/v). В таких условиях получали препарат гумата калия с выходом до 14,2 мг/г, путем центрифугирования экстракта при 13,2 тыс. g 10 мин, удаления надосадочной жидкости и подсушивания полученного осадка в сушильном шкафу до постоянного веса.

Проведенный вегетационный эксперимент с модельными растениями томатов показал высокую эффективность экстрагированных гуматов как стимуляторов роста растений.

Результаты исследования превосходят по выходу активной субстанции многие ранее описанные [15–18] и могут быть использованы для разработки производственного процесса получения препарата гумата калия. В производственном процессе температура экстракции может быть снижена до 50°C без существенного снижения выхода активного продукта.

Работа выполнена в рамках проекта МИГ № С-26/796, финансируемого Министерством образования и науки Пермского края.

Библиографический список

1. *Davydova, N.K., Sergeev, V.N., Girbul, E.* The Role of Humous Acids in Acqua di Fiuggi Mineral Water in Degrading Stones Formed in the Urinary Tract (Review) // *Pharmaceutical Chem. J.* 2014. Vol. 48(9). P. 587–592.
2. *Khilko, S. L., & Semenova, R. G.* Interaction of humic acid salts with drug preparations // *Solid Fuel Chem.* 2016. Vol. 50(6). P. 390–394.
3. *Monte M.C., Fuente E., Blanco A., Negro C.* Waste management from pulp and paper production in the European Union // *Waste Management and Research.* 2009. Vol. 29. P. 293–308.
4. *Курило О.Н., Куликова Ю.В. Ширинкина Е.С., Вайсман Я.И.* Анализ технологических аспектов образования отходов на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Урбанистика.* 2013. № 4 (12). С. 97–108.
5. *Максимов А.Ю., Максимова Ю.Г., Шилова А.В. и др.* Исследование свойств и микро-

- биологического состава кородревесных отходов короотвала г. Краснокамск // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2018. № 4. С. 98–112.
6. *Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н.* Получение органоминеральных удобрений на основе древесной коры // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2016. Т. 9, вып. 4. С. 414–429.
7. *Беловежец Л.А., Волчатова И.В., Медведева С.А.* Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья // Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 5–16.
8. *Рожко А.А.* Изготовление почвогрунтовых смесей на основе компоста из древесной щепы и использование их при выращивании саженцев в условиях пригородного леспаркхоза // Вестник МГУЛ. Лесной вестник. 2009. № 4 (67). С. 56–59.
9. *Федорец, Н.Г., Бахмет О.Н.* Органические удобрения из отходов деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности // Экология и промышленность России. 2008. № 4. С. 13–15.
10. *Максимов А.Ю., Максимова Ю.Г., Шилова А.В. и др.* Получение биоудобрения на основе отходов целлюлозно-бумажной промышленности // Микробные биотехнологии: фундаментальные и прикладные аспекты. Минск, 2019. С. 277–287.
11. *Томилова Н.С., Баландина С.Ю., Максимов А.Ю.* Лигнолитическая способность микромицетов по отношению к кородревесным отходам // Симбиоз-Россия 2019. Матер. XI Всеросс. конгр. 2019. С. 76–78.
12. *Максимов А.Ю., Шилова А.В., Лисовенко Н.Ю. и др.* Применение нового фунгицидного препарата инканон для предпосевной обработки семян при выращивании рассады томатов в искусственном грунте, полученном методом микробиологической переработки кородревесных отходов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2020. Вып. 1. С. 108–117.
13. *Способ* получения гумата натрия: патент на изобретение 2191798 Российская Федерация / Гусев К.К.; заявители и патентообладатели Гусев К.К., Гусева Л.Ф. – № 2001105591/13, заявл. 27.02.2001; опубл. 27.10.2002. – 6 с.
14. *Жидкое* органоминеральное гуминовое удобрение и жидкий гуминовый состав для его приготовления: патент на изобретение 2220933 Российская Федерация / Новицкий Я.А., Лапенков С.В.; заявители и патентообладатели: ЗАО «Балтконверсия» – 2001118759/13; заявл. 29.06.2001; опубл. 10.01.2004. – 8 с.
15. *Способ* получения гуматов щелочных металлов: патент на изобретение 2275348 Российская Федерация / Бутаков В.И., Бутаков Ю.В., Макушев Ю.В.; заявители и патентообладатели: ООО «Гумат» – 2004112108/15; заявл. 20.04.2004; опубл. 27.04.2006, Бюл. № 12. – 9 с.
16. *Способ* получения водорастворимого гумата: патент на изобретение 2286970 Российская Федерация / Апканеев А.В., Дегтярёв В.В., Чумаков А.Н.; заявители и патентообладатели Апканеев А.В., Дегтярёв В.В., Чумаков А.Н.; – № 2005105209/12; заявл. 28.02.2005; опубл. 10.11.2006, Бюл. № 31. – 6 с.
17. *Способ* получения гумата калия и установка: патент на изобретение 2579201 Российская Федерация / Предтеченский А.Р., Шиколо М.А.; заявители и патентообладатели Предтеченский А.Р., Шиколо М.А. – №

2014142209/13; заявл. 20.10.2014; опубл. 10.04.2016, Бюл. №.10. – 7 с.

18. *Способ* получения гумата калия из местных торфов Ямало-Ненецкого автономного округа: патент на изобретение 2610956 Российская Федерация / Арно О.Б., Арабский А.К., Башкин В.Н. и др.; заявители и патентообладатели: ООО «Газпром добыча Ямбург», ГАУ Ямало-Ненецкого автономного округа «Окружной технологический парк "Ямал"» – № 2015148114; заявл. 09.11.2015; опубл. 17.02.2017, Бюл. № 5. – 7 с.
19. *Почвы*. Методы определения органического вещества: ГОСТ 26213–91. Введ. 29.12.91 Москва: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1992. 10 с.
20. Дробыш С.В., Цытрон Г.С., Матыченкова О.В., Бубнова Т.В. Спектрофотометрический способ определения содержания гумуса в агродерново-подзолистых почвах // *Почвоведение и агрохимия* 2013. № 2(51). С. 64–75.

References

1. Davydova, N.K., Sergeev, V.N., Girbul, E., (2014), "The Role of Humous Acids in Acqua di Fiuggi Mineral Water in Degrading Stones Formed in the Urinary Tract (Review)", *Pharmaceutical Chem. J.*, Vol. 48(9), pp. 587–592.
2. Khilko, S.L., Semenova, R.G., (2016), "Interaction of humic acid salts with drug preparations", *Solid Fuel Chemistry*, Vol. 50(6), pp. 390–394.
3. Monte, M.C. Fuente, E., Blanco, A., Negro, C., (2009), "Waste management from pulp and paper production in the European Union", *Waste Management and Research*. Vol. 29, pp. 293–308.
4. Kurilo, O.N., Kulikova, Yu.V, Shirinkina, E.S., Weissman, Y.I., (2013), "Analysis of technological aspects of waste generation at the enterprises of the pulp and paper industry", *Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Ser. "Urban Studies"*. no. 1 (13). pp. 97-108. (In Russ).
5. Maksimov, A.Yu., Maksimova, Yu.G., Shilova, A.V., Kolesova, O.V., Simonetti, J., (2018), "Investigation of the properties and microbiological composition of bark and wood waste from the waste dump in Krasnokamsk", *Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Ser. "Chemical technology and biotechnology"*. no. 4. pp. 98-112. (In Russ).
6. Veprikova E.V., Kuznetsova S.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. (2016), Obtaining organomineral fertilizers based on tree bark // *J. Siberian Federal University. Chemistry*. Vol. 9, no. 4, pp. 414–429.
7. Maksimov, A.Yu., Maksimova, Yu.G., Shilova, A.V., Balandina, S.Yu., Schetko, V.A., Demakov, V.A., (2019), "Obtaining biofertilizers based on waste from the pulp and paper industry", *Microbial biotechnologies: fundamental and applied aspects*. Minsk. pp. 277–282. (In Russ).
8. Tomilova, N.S., Balandina, S.Yu., Maksimov, A.Yu., (2019), "Lignolytic ability of micromycetes in relation to bark and wood waste", *Symbiosis-Russia 2019. Materials of the XI All-Russian Congress*. pp. 76-78. (In Russ).
9. Maksimov A.Yu., Shilova A.V., Lisovenko N.Yu., Balandina S.Yu., Shchetko V.A. (2020), "The use of a new fungicidal preparation incanon for pre-sowing seed treatment when growing tomato seedlings in artificial soil obtained by microbiological processing of bark and wood waste", *Bulletin of Perm University. Ser. "Chemistry"*. Issue. 1. pp. 108-117. (In Russ).
10. Belovezhets L.A., Volchatova I.V., Medvedeva S.A. (2010), "Promising methods of processing secondary lignocellulose raw

- materials", *Chemistry of vegetable raw materials*. no. 2. pp. 5-16. (In Russ.).
11. Rozhko A.A. (2009), "Production of soil-soil mixtures based on compost from wood chips and their use when growing seedlings in a suburban forestry farm", *Vestnik MGUL. Forest Bulletin*. no. 4 (67). pp. 56-59. (In Russ.).
12. Fedorets, N.G., Bakhmet O.N. (2008), "Organic fertilizers from woodworking and pulp and paper industry waste", *Ecology and Industry of Russia*. no. 4. pp. 13-15.
13. Gusev K.K., Guseva L.F. (2002), Sposob polucheniya gumata natriya [Method for producing sodium humate: patent for invention], Russia, Ru, 2191798.
14. Butakov VI, Butakov Yu.V., Makushev Yu.V. (2006), Sposob polucheniya gumatov shchelochnykh metallov [Method of obtaining humates of alkali metals], Russia, RU, 2275348.
15. Novitskiy Ya.A., Lapenok S.V. (2004) Zhidkoye organomineral'noye guminovoye udobreniye i zhidkiy guminovyy sostav dlya yego prigotovleniya [Liquid organomineral humic fertilizer and liquid humic composition for its preparation], Russia, RU, Pat. 2220933.
16. Apkaneev A.V., Degtyarev V.V., Chumakov A.N. (2006), Sposob polucheniya vodorastvorimogo gumata: patent na izobreteniyе [Method of obtaining water-soluble humate: patent for invention], Russia, RU, Pat. 2286970.
17. Predtechensky A.R., Shikulo M.A. (2016), Sposob polucheniya gumata kaliya i ustanovka [Method for producing potassium humate and installation], Russia, RU, Pat. 2579201.
18. Arno O.B., Arabsky A.K., Bashkin V.N., et al. (2017), Spektrofotometricheskiy sposob opredeleniya sodержaniya gumusa v agrodernovopodzolistykh pochvakh [Method of obtaining potassium humate from local peats of the Yamal-Nenets Autonomous Okrug], Russia, RU, Pat. 2610956.
19. Soils. Methods for determination of organic matter: GOST 26213–91. Moscow: Committee for Standardization and Metrology of the USSR, 1992. 10 p.
20. Drobysh S.V., Tsytron G. S., Matychenkova O. V., Bubnova T.V. (2013), "Spectrophotometric method for determining the humus content in agro-sod-podzolic soils", *Soil Science and Agrochemistry*. no. 2 (51). pp. 64-75. (In Russ.).

Об авторах

Максимов Александр Юрьевич,
кандидат биологических наук, доцент
кафедра фармакологии и фармации
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
almaks1@mail.ru

Шилова Анна Владимировна,
аспирант,
Пермский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения Российской академии наук

About the authors

Maksimov Aleksandr Yurievich,
Candidate of Biological Sciences, Associate Professor, Department of microbiology and immunology, Department of pharmacology and pharmacy, Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
almaks1@mail.ru

Shilova Anna Vladimirovna,
graduate student,
Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

614990, г. Пермь, ул. Ленина, 11.
anechka_shilova@mail.ru

11, Lenin st., Perm, Russia, 614990
anechka_shilova@mail.ru

Демаков Виталий Алексеевич,
член-корреспондент РАН, профессор
кафедра микробиологии и иммунологии
Пермский государственный национальный исследова-
тельский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
demakov@iegm.ru

Demakov Vitalyi Alekseevich,
Corresponding Member of the RAS, Professor,
Department of Microbiology and Immunology
Perm State National Research University
614990, Perm, st. Bukirev, 15.
demakov@iegm.ru

Литасова Алёна Сергеевна
младший научный сотрудник
лаборатория агробифотоники
Пермский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения Российской академии наук
614990, г. Пермь, ул. Ленина, 11.
alyona12.92@mail.ru

Litasova Alena Sergeevna,
Researcher,
Perm Federal Research Center of the Ural Branch of
the Russian Academy of Sciences
11, Lenin st., Perm, Russia, 614990
alyona12.92@mail.ru

Щетко Виталий Анатольевич,
кандидат биологических наук, доцент,
начальник научно-производственного центра био-
технологий Государственного научного учрежде-
ния «Институт микробиологии НАН Беларуси»
(Республика Беларусь, г. Минск).
220141, Беларусь, Минск ул. Акад. Купревича 2.
vental@yandex.ru

Shchetko Vitaliy Anatolevich,
Candidate of Biological Sciences, Associate Profes-
sor, Head of the Biotechnology Research and Pro-
duction Center of the State Scientific Institution “In-
stitute of Microbiology of the NAS of Belarus” (Re-
public of Belarus, Minsk.
st. Acad. Kuprevich 2, Minsk 220141, Belarus
vental@yandex.ru

Информация для цитирования:

Максимов А.Ю., Шилова А.В., Демаков В.А., Литасова А.С., Щетко В.А. Экстракция гумата калия из материала, полученного путём микробиологической переработки кородревесных отходов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 4. С. 356–369. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-356-369.

Maksimov A.Iu., Shilova A.V., Demakov V.A., Litasova A.S., Shchetko V.A. *Ekstraktsiia gumata kaliia iz materiala, poluchennogo putem mikrobiologicheskoi pererabotki korodreves-nykh otkhodov* [Extraction of potassium humate from material obtained by microbiological processing of woodwood waste] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 4. P. 356–369 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-356-369.

УДК 541.138.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-370-384

В.И. Кичигин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ИМПЕДАНС РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПО МЕХАНИЗМУ
ФОЛЬМЕРА-ГЕЙРОВСКОГО ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЕ ЗАВИСИМОСТИ
ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА ОТ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ**

Рассчитаны поляризационные кривые и зависимости элементов эквивалентной схемы (R_1 , R_2 , C_2) от перенапряжения η для реакции выделения водорода при нелинейном изменении свободной энергии адсорбции водорода ΔG_{ads} с ростом степени заполнения θ . Показано, что поляризационные кривые слабо зависят от вида функции $g(\theta) = \Delta G_{ads}/RT$, тогда как параметры фарадеевского импеданса существенно изменяются с $g(\theta)$. При зависимой от заполнения ΔG_{ads} наблюдаются следующие отличия от ленгмюровской адсорбции: 1) появление индуктивной составляющей импеданса при меньшей константе скорости (при $\eta = 0$) реакции Гейровского по сравнению с константой скорости реакции Фольмера и при равных коэффициентах переноса стадий; 2) не параллельный ход $\lg R_1$, η - и $\lg R_2$, η -зависимостей при высоких катодных поляризациях.

Ключевые слова: реакция выделения водорода; неленгмюровская адсорбция водорода; импеданс; поляризационная кривая

V.I. Kichigin

Perm State University, Perm, Russia

**IMPEDANCE OF THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION VIA
THE VOLMER–HEYROVSKY MECHANISM WITH DIFFERENT FORMS
OF COVERAGE DEPENDENCE OF THE HEAT OF HYDROGEN ADSORPTION**

The steady-state polarization curves and overpotential dependences of the equivalent circuit elements (R_1 , R_2 , C_2) were calculated for the hydrogen evolution at nonlinear variation of the free energy of hydrogen adsorption ΔG_{ads} with increasing coverage θ . It was shown that the polarization curves depend weakly on the function $g(\theta) = \Delta G_{ads}/RT$ while the values of the Faradaic impedance parameters depend markedly on $g(\theta)$. When ΔG_{ads} is coverage-dependent, the following differences from Langmuir adsorption are observed: (i) inductive behavior of impedance at small rate constant of the Heyrovsky reaction compared with rate constant of the Volmer reaction and at equal transfer coefficients of the steps; (ii) $\log R_1$ - η curve is off parallel with $\log R_2$ - η curve at high cathodic polarizations.

Keywords: hydrogen evolution reaction; non-Langmuir hydrogen adsorption; impedance; polarization curve

Энергетика адсорбции водорода на поверхности электрода играет весьма важную роль в кинетике реакции выделения водорода (РВВ) на различных электрокатализаторах. Одно из основных кинетических уравнений теории замедленного разряда (для кислого раствора) имеет вид [1]:

$$\eta = \text{const} - \frac{Q_{\text{ads}}}{F} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \quad (1)$$

где η – перенапряжение, i – плотность тока, Q_{ads} – теплота адсорбции атомарного водорода на поверхности электрода, α – коэффициент переноса стадии разряда ионов водорода; остальные обозначения – общепринятые. При постоянной плотности тока и определенном составе раствора

$$\eta = \text{const} - \frac{Q_{\text{ads}}}{F}, \quad (2)$$

то есть при одинаковой плотности тока разность перенапряжений на двух разных электродах равняется разности теплот адсорбции H_{ads} , выраженной в электрических единицах (в предположении равенства энтропий активации) [2].

Для стадий механизма Фольмера–Гейровского соотношения между константами скорости и свободной энергией адсорбции ΔG_{ads} водорода имеют вид [3]:

$$k_1 = k_1^* \exp(-\alpha_1 \Delta G_{\text{ads}} / RT), \quad (3)$$

$$k_{-1} = k_{-1}^* \exp(\beta_1 \Delta G_{\text{ads}} / RT), \quad (4)$$

$$k_2 = k_2^* \exp(\alpha_2 \Delta G_{\text{ads}} / RT), \quad (5)$$

$$k_{-2} = k_{-2}^* \exp(-\beta_2 \Delta G_{\text{ads}} / RT), \quad (6)$$

где k_j – константы скорости стадий Фольмера ($j = 1$) и Гейровского ($j = 2$) в прямом направлении; k_j^* – константы скорости стадий в обрат-

ном направлении; k_j^* и k_{-j}^* – константы скорости для металла с $\Delta G_{\text{ads}} = 0$; α_1 и α_2 – коэффициенты переноса стадий Фольмера и Гейровского, соответственно; $\beta_j = 1 - \alpha_j$. Соотношения (3)–(6) показывают, что при повышении свободной энергии адсорбции водорода (уменьшении прочности связи металл-водород) константы скорости стадий, связанных с образованием H_{ads} (k_1, k_{-2}), уменьшаются, а константы скорости стадий, связанных с удалением H_{ads} с поверхности электрода (k_{-1}, k_2), увеличиваются. В литературе экспериментальные данные часто приводятся для теплот адсорбции. Свободная энергия адсорбции рассчитывается по соотношению $\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}}$, где ΔH_{ads} – энтальпия адсорбции водорода ($-\Delta H_{\text{ads}} = Q_{\text{ads}}$), ΔS_{ads} – энтропия хемосорбции водорода. Вопросы определения ΔS_{ads} рассмотрены в работах [4–7].

Наиболее полно анализ кинетики РВВ проводился для случаев, когда для атомарного водорода выполняются изотермы адсорбции Ленгмюра или Темкина. Изотерма Ленгмюра применима к однородным поверхностям при отсутствии взаимодействий между частицами адсорбата. Для выполнения логарифмической изотермы Темкина теплота адсорбции водорода должна линейно уменьшаться с ростом заполнения поверхности водородом [2]:

$$Q_{\text{ads},\theta} = Q_{\text{ads},0} - fRT\theta, \quad (7)$$

где $Q_{\text{ads},0}$ и $Q_{\text{ads},\theta}$ – теплота адсорбции при нулевой степени заполнения θ и данной θ , соответственно; f – коэффициент неоднородности, который показывает снижение теплоты адсорбции в единицах RT ($RT \approx 2,5$ кДж/моль при $T = 298$ К) при переходе от $\theta = 0$ к $\theta = 1$.

Экспериментальные исследования взаимодействия водорода с чистыми металлическими поверхностями далеко не всегда дают линейную зависимость Q_{ads} от θ . Большинство наблюдаемых зависимостей $Q_{\text{ads}}(\theta)$ для систем металл-газ [8, 9] можно свести к четырем типам (рис. 1): 1) линейное снижение (кривая 1); 2) вогнутая зависимость (кривая 2); 3) выпуклая зависимость (кривая 3); 4) зависимость, вогнутая при малых заполнениях и выпуклая при высоких заполнениях (кривая 4). Нелинейные зависимости Q_{ads} от θ , наблюдаются, например, для Fe, Ni, Pt(111), Ta, W [8, 9].

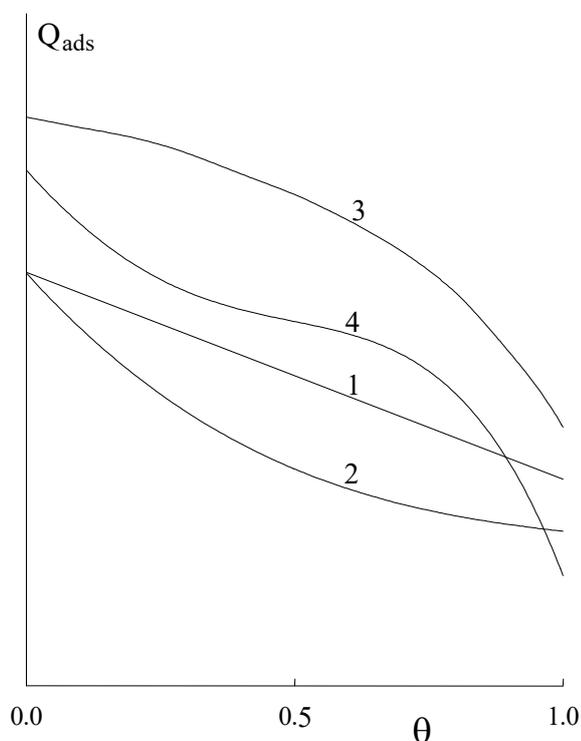


Рис. 1. Основные формы зависимости теплоты адсорбции водорода на металлах из газовой фазы от степени заполнения (схематично)

Присутствие растворителя (воды) и ионов электролита в электрохимических системах оказывает заметное влияние на энтальпийную и энтропийную составляющие энергии адсорбции водорода, причем и экспериментально, и

теоретически показано (в основном для Pt, Au), что теплота адсорбции водорода на металле в водной среде ниже, чем в газовой фазе [7, 10–13]. Экспериментальные данные [14–18] показывают, что, в целом, для металлов в растворах электролитов получаются такие же формы кривых $Q_{\text{ads}}(\theta)$, как и в газовой фазе (рис. 1). В некоторых случаях (Pt(111) в растворе серной кислоты [14] поликристаллические Pt, Rh в сернокислом электролите [15]) Q_{ads} , θ -зависимости близки к прямолинейным, для Pd [15] и Pt(100) [16] в кислых растворах наблюдались выпуклые Q_{ads} , θ -зависимости, для Pt(100) и Rh в растворах серной кислоты авторы работ [14, 17] получили вогнуто-выпуклые зависимости типа кривой 4 на рис. 1. Следует отметить, что наклон $|dQ_{\text{ads}}/d\theta|$ для системы Pt/раствор H_2SO_4 значительно больше, чем для той же подложки в газовой фазе [15].

Существуют две основные модели для объяснения уменьшения теплоты адсорбции с увеличением количества адсорбата на поверхности: 1) неоднородность поверхности (для выполнения линейного соотношения (7) – равномерно-неоднородная поверхность); 2) отталкивательные взаимодействия между адсорбированными частицами. Довольно высокие экспериментальные разности между значениями теплоты адсорбции водорода при $\theta = 0$ и $\theta = 1$ не могут быть обусловлены только гетерогенностью поверхности [19]. Поэтому основным фактором, вызывающим зависимость Q_{ads} от θ , по-видимому, является латеральное взаимодействие между H_{ads} на поверхности [18].

Взаимодействие между атомами H_{ads} можно разделить на три составляющие [20]: диполь-дипольное взаимодействие (вызвано диполь-

ным характером связи М-Н [1]), взаимодействие при перекрывании электронных оболочек и не прямое взаимодействие через подложку. Прямые взаимодействия между соседними атомами Н (например, связанные с перекрыванием орбиталей), вероятно, незначительны, так как даже при образовании монослоя (один атом Н на один поверхностный атом металла) расстояние Н-Н все еще больше диаметра атома Н [21]. Следовательно, для атомов водорода на металлах основной вклад дает не прямое взаимодействие Н-Н через электроны проводимости [20]. В отдельных работах более важная роль отводится диполь-дипольным взаимодействиям между адсорбированными атомами водорода [22].

Для непрямого взаимодействия характерны анизотропность, дальное действие и «осциллирующий» характер [20]. Теоретические расчеты энергий связи водород-металл с использованием методов *ab initio* показывают [23, 24], что в зависимости от природы металла, кристаллографии поверхности и заполнения поверхности возможно проявление как отталкивательных, так и притягательных взаимодействий между атомами водорода, и можно получить выпуклые или вогнутые кривые «энергия адсорбции – степень заполнения». В электрохимических системах дополнительная дестабилизация адсорбированного водорода в двойном электрическом слое вызвана отталкивательными взаимодействиями между H_{ads} и молекулами воды [12].

Таким образом, зависимость теплоты адсорбции водорода от заполнения может быть не только линейной, но и иметь более сложный вид. Цель данной работы – рассмотреть недостаточно изученный вопрос о влиянии вида

Q_{ads}, θ -зависимости на импедансные характеристики электрода, на котором протекает реакция выделения водорода.

Результаты и обсуждение

Уравнения для плотности тока стадий РВВ запишем в виде:

для реакции Фольмера:

$$\begin{aligned} \frac{i_1}{F} &= k_1^0(1-\theta) \exp\left(-\frac{\alpha_1 F \eta}{RT}\right) \exp[-\alpha_1 g(\theta)] - \\ &- k_{-1}^0 \theta \exp\left(\frac{\beta_1 F \eta}{RT}\right) \exp[\beta_1 g(\theta)] = \\ &= k_1(1-\theta) \exp[-\alpha_1 g(\theta)] - k_{-1} \theta \exp[\beta_1 g(\theta)], \quad (8) \end{aligned}$$

для реакции Гейровского:

$$\begin{aligned} \frac{i_2}{F} &= k_2^0 \theta \exp\left(-\frac{\alpha_2 F \eta}{RT}\right) \exp[\alpha_2 g(\theta)] - \\ &- k_{-2}^0(1-\theta) \exp\left(\frac{\beta_2 F \eta}{RT}\right) \exp[-\beta_2 g(\theta)] = \\ &= k_2 \theta \exp[\alpha_2 g(\theta)] - k_{-2}(1-\theta) \exp[-\beta_2 g(\theta)]. \quad (9) \end{aligned}$$

Здесь k_j^0 – константы скорости при $\eta = 0$. Кроме экспонент, содержащих функцию степени заполнения $g(\theta)$, в кинетические уравнения входят множители θ и $(1-\theta)$. Такая форма уравнений более точно описывает кинетику стадий РВВ во всем интервале степени заполнения. При $g(\theta) = 0$ уравнения (8) и (9) переходят в простые уравнения при изотерме Ленгмюра. Теоретически показано [25], что из-за отталкивательного взаимодействия между атомами водорода адсорбция H_2 не является неактивированной. Поэтому в уравнении для плотности тока реакции Гейровского в экспоненты со степенью заполнения включен коэффициент α_2 (см. [26]).

Можно показать, что равенство

$$\frac{k_1^0 k_2^0}{k_{-1}^0 k_{-2}^0} = 1 \quad (10)$$

справедливость которого была установлена [27] при ленгмюровской изотерме адсорбции, выполняется также при любом виде функции $g(\theta)$ и любых α_1 и α_2 . При $\eta = 0$ устанавливаются равновесия реакций Фольмера и Гейровского:

$$k_1^0(1-\theta_0)\exp[-\alpha_1 g(\theta_0)] = k_{-1}^0\theta_0\exp[\beta_1 g(\theta_0)], \quad (11)$$

$$k_2^0\theta_0\exp[\alpha_2 g(\theta_0)] = k_{-2}^0(1-\theta_0)\exp[-\beta_2 g(\theta_0)], \quad (12)$$

где θ_0 – равновесная степень заполнения. Из (11) и (12) следует:

$$\frac{\theta_0}{1-\theta_0} = \frac{k_1^0}{k_{-1}^0} \exp[-g(\theta_0)] \quad (13)$$

$$\frac{\theta_0}{1-\theta_0} = \frac{k_{-2}^0}{k_2^0} \exp[-g(\theta_0)] \quad (14)$$

Разделив (13) на (14), получаем равенство (10).

В уравнениях (8) и (9), $g(\theta)$ – положительная функция заполнения. Для описания нелинейных зависимостей теплоты или энергии адсорбции водорода от θ будем использовать степенные функции. Выпуклые и вогнутые (на интервале (0,1)) кривые «энергия адсорбции-степень заполнения» можно описать полиномом второй степени

$$g = g_1\theta + g_2\theta^2, \quad (15)$$

а выпукло-вогнутые кривые – полиномом третьей степени

$$g = g_1\theta + g_2\theta^2 + g_3\theta^3. \quad (16)$$

В уравнениях (8), (9) нужно учесть только изменения энергии адсорбции водорода с заполнением, поэтому в выражениях (15), (16) свободный член g_0 отсутствует. Знаки в экспонентах с $g(\theta)$ в (8)–(9) и приводимые ниже знаки и величины g_1 , g_2 и g_3 даны для изменений свободной энергии адсорбции (см. уравнения (3)–(6)). Эти знаки противоположны знакам в зависимостях теплоты адсорбции от θ . Но если

имеется нелинейность зависимости Q_{ads} от θ , то она сохранится и для ΔG_{ads} , так как энтропия адсорбированного водорода слабо зависит от заполнения поверхности [5].

Суммарная плотность тока РВВ равна

$$i = i_1 + i_2. \quad (17)$$

Стационарная степень заполнения θ поверхности электрода адсорбированным водородом находится из условия $i_1 = i_2$, то есть решением уравнения

$$k_1(1-\theta)\exp[-\alpha_1 g(\theta)] - k_{-1}\theta\exp[\beta_1 g(\theta)] - k_2\theta\exp[\alpha_2 g(\theta)] + k_{-2}(1-\theta)\exp[-\beta_2 g(\theta)] = 0. \quad (18)$$

Уравнение (18) решали численно модифицированным методом Ньютона.

При моделировании импеданса электрода, на котором протекает РВВ, используется эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 2 [28]. В этой схеме R_s – сопротивление раствора, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя, R_1 , R_2 и C_2 – элементы фарадеевского импеданса. Общие выражения для R_1 , R_2 и C_2 при выбранных знаках для плотности тока и перенапряжения имеют вид [29]:

$$R_1 = -\frac{1}{a_1 + a_2}, \quad (19)$$

$$R_2 = -\frac{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)}{2(a_1 + a_2)(a_2 b_1 - a_1 b_2)}, \quad (20)$$

$$C_2 = q_1 \frac{(a_1 + a_2)^2}{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)}. \quad (21)$$

Здесь используются обозначения:

$$a_1 = \left(\frac{\partial i_1}{\partial \eta}\right)_\theta; \quad a_2 = \left(\frac{\partial i_2}{\partial \eta}\right)_\theta; \quad b_1 = \left(\frac{\partial i_1}{\partial \theta}\right)_\eta; \quad b_2 = \left(\frac{\partial i_2}{\partial \theta}\right)_\eta;$$

q_1 – заряд, необходимый для образования монослоя H_{ads} .

При проведении расчетов принимали $q_1 = 200$ мкКл/см².

Вид эквивалентной схемы (рис. 2) и общие выражения (19)–(21) для ее элементов не зависят от вида функции $g(\theta)$, однако характер $g(\theta)$ определяет конкретные выражения для элементов эквивалентной схемы и зависимость элементов схемы от перенапряжения. Частные производные от i_1 и i_2 по η и θ записываются следующим образом:

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial i_1}{\partial \eta} \right)_\theta = -\frac{\alpha_1 F}{RT} k_1 (1-\theta) \exp[-\alpha_1 g(\theta)] - \frac{\beta_1 F}{RT} k_{-1} \theta \exp[\beta_1 g(\theta)], \quad (22)$$

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial i_2}{\partial \eta} \right)_\theta = -\frac{\alpha_2 F}{RT} k_2 \theta \exp[\alpha_2 g(\theta)] - \frac{\beta_2 F}{RT} k_{-2} (1-\theta) \exp[-\beta_2 g(\theta)], \quad (23)$$

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial i_1}{\partial \theta} \right)_\eta = -k_1 \exp(-\alpha_1 g(\theta)) \left[1 + \alpha_1 (1-\theta) \frac{\partial g(\theta)}{\partial \theta} \right] - k_{-1} \exp(\beta_1 g(\theta)) \left[1 + \beta_1 \theta \frac{\partial g(\theta)}{\partial \theta} \right], \quad (24)$$

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial i_2}{\partial \theta} \right)_\eta = k_2 \exp(\alpha_2 g(\theta)) \left[1 + \alpha_2 \theta \frac{\partial g(\theta)}{\partial \theta} \right] + k_{-2} \exp(-\beta_2 g(\theta)) \left[1 + \beta_2 (1-\theta) \frac{\partial g(\theta)}{\partial \theta} \right]. \quad (25)$$

При использовании (15):

$$\partial g(\theta)/\partial \theta = g_1 + 2g_2 \theta,$$

при использовании (16)

$$\partial g(\theta)/\partial \theta = g_1 + 2g_2 \theta + 3g_3 \theta^2.$$

Подстановка выражений (22)–(25) в (19)–(21) дает окончательные выражения R_1 , R_2 и C_2 , по которым проводились вычисления.

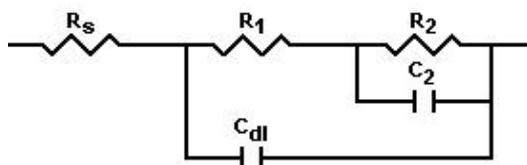


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема

Для расчетов использованы следующие значения коэффициентов в функции $g(\theta)$: 1) $g_1 = 5$, $g_2 = 5$ (вогнутая функция $g(\theta) = \Delta G_{\text{ads}}/RT$, соответствует выпуклой зависимости ΔQ_{ads} от θ); 2) $g_1 = 5$, $g_2 = 10$; 3) $g_1 = 10$, $g_2 = 10$; 4) $g_1 = 10$, $g_2 = -5$; 5) $g_1 = 20$, $g_2 = -10$; 6) $g_1 = 10$, $g_2 = -10$, $g_3 = 10$. Для сравнения расчеты также проведены для изотермы Ленгмюра ($g_1 = g_2 = g_3 = 0$) и изотермы Темкина ($g_1 \neq 0$; $g_2 = g_3 = 0$). В последнем случае рассматривали два варианта – полные уравнения (8) и (9) либо уравнения (8) и (9) без θ и $(1-\theta)$, которые обычно используются в работах по кинетике РВВ при выполнении логарифмической изотермы Темкина (справедливой в области средних заполнений, $0,2 < \theta < 0,8$).

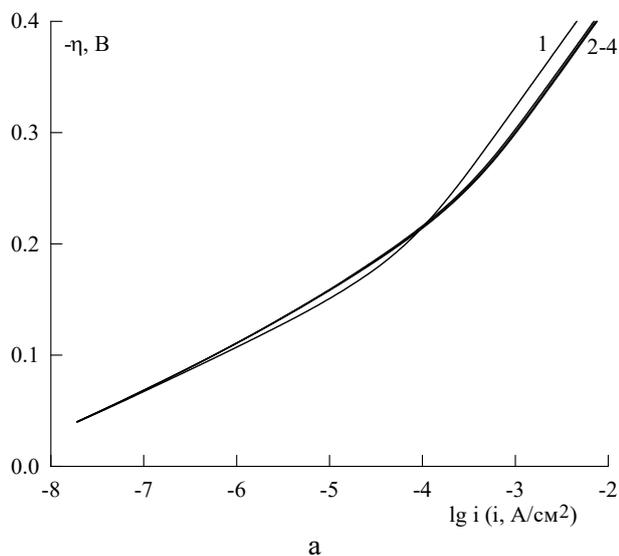
При $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ катодная поляризационная кривая при изотерме Ленгмюра для N_{ads} , как известно [30], имеет два тафелевских участка с наклонами 39,4 и 118 мВ; первый участок отвечает квазиравновесию на стадии Фольмера, второй – необратимым стадиям процесса. Эти два участка были получены при расчетах, если использовались сравнительно высокие значения k_1^0 (рис. 3а). При заданных k_j^0 предельная степень заполнения θ_l в области необратимости обеих стадий равна 0,909 (рис. 3б, кривая 1), так как выражается соотношением [27]

$$\theta_l = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{k_1^0}{k_1^0 + k_2^0}. \quad (26)$$

При ненулевых g_j наклон первого участка на поляризационной кривой повышается до 43 мВ, а наклон второго участка не изменяется (рис. 3а).

Численные значения g_1 и g_2 оказывают очень слабое влияние на ход поляризационной кривой: при $g_1 = 10$ и $g_2 = 10, 0$ и -5 поляризацион-

ные кривые почти сливаются друг с другом. Более значительное влияние величины g_1 и g_2 оказывают на степень заполнения поверхности



адсорбированным водородом; чем больше значение g_2 при $g_1 = \text{const}$, тем меньше θ (рис. 3б).

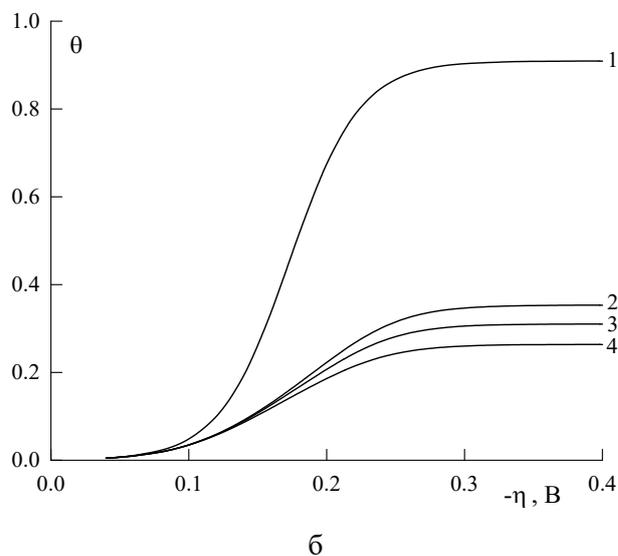


Рис. 3. Поляризационные кривые (а) и зависимости степени заполнения от перенапряжения (б) при $k_1^0 = 10^{-10}$, $k_{-1}^0 = 10^{-7}$, $k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$.

1 – изотерма Ленгмюра ($g_1 = g_2 = g_3 = 0$); 2 – $g_1 = 10$, $g_2 = -5$; 3 – $g_1 = 10$, $g_2 = 0$; 4 – $g_1 = 10$, $g_2 = 10$

Графики зависимостей $\lg R_1$, $\lg R_2$ и $\lg C_2$ от η для ленгмюровской изотермы адсорбции и $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ (рис. 4) согласуются с [31]. Как показано в [31], при лимитирующей стадии Фольмера при низких потенциалах электрода наблюдается индуктивное поведение импеданса ($R_2 < 0$, $C_2 < 0$), а при лимитирующей стадии Гейровского область $R_2 < 0$, $C_2 < 0$ отсутствует. Существенным отличием импеданса при неленгмюровской адсорбции ($g_1 \neq 0$, при учете множителей θ и $(1-\theta)$ в (8) и (9)) является то, что в этом случае область $R_2 < 0$, $C_2 < 0$ при достаточно низких потенциалах электрода имеется даже при $k_2^0 \ll k_1^0$; на рис. 4 области положительных и отрицательных значений R_2 и C_2 разделены точками разрыва на $\lg R_2, \eta$ - и $\lg C_2, \eta$ -кривых при $\eta \approx -0,29$ В (при $\eta \leq -0,3$ В приводятся $\lg |R_2|, \eta$ - и $\lg |C_2|, \eta$ -кривые).

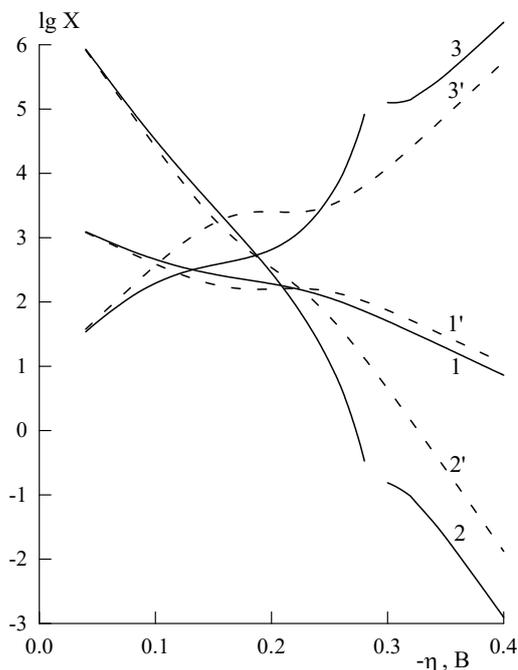
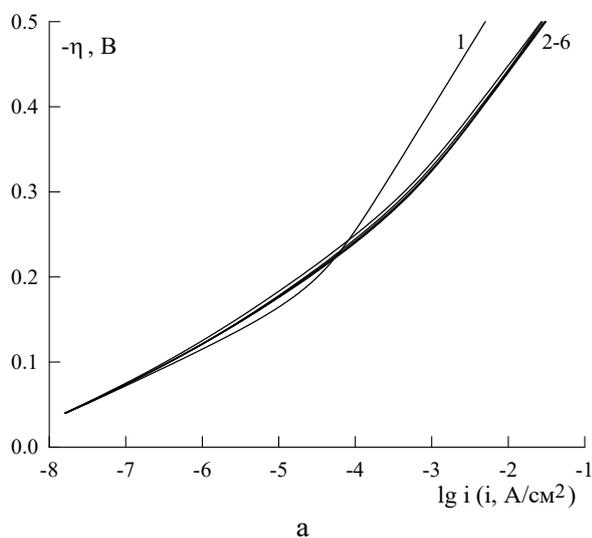


Рис. 4. Зависимости $\lg X$ ($X = R_1, R_2, C_2$) от перенапряжения при $k_1^0 = 10^{-10}$, $k_{-1}^0 = 10^{-7}$, $k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$. Сплошные линии – $g_1 = 10$, $g_2 = 10$; штриховые линии – $g_1 = 0$, $g_2 = 0$.
1, 1' – $\lg R_1$; 2, 2' – $\lg R_2$; 3, 3' – $\lg C_2$.

Сопротивления – в Ом·см², емкость – в мкФ/см²

Это, вероятно, можно объяснить тем, что при понижении потенциала электрода степень заполнения увеличивается, эффективная константа скорости реакции Фольмера $k_1' = k_1^0 \exp[-\alpha_1 g(\theta)]$ уменьшается, эффективная константа скорости реакции Гейровского $k_2' = k_2^0 \exp[\alpha_2 g(\theta)]$ увеличивается, и при достаточно высокой катодной поляризации начинает выполняться соотношение $k_2' > k_1'$, при котором возможно появление индуктивности в фарадеевском импедансе [31]. При уменьшении равных α_1 и α_2 граница между областями положительных и отрицательных значений R_2 и C_2 сдвигается в катодном направлении, а величина θ_j увеличивается. При одних и тех же значениях k_j^0 значения R_1 и R_2 в области низких потенциалов при неленгмюровской адсорбции меньше, чем в условиях выполнения изотермы адсорбции Ленгмюра (рис. 4). Это также можно



объяснить тем, что отношение констант скорости k_2/k_1 при $g_1 \neq 0$ увеличивается при понижении потенциала электрода.

При $\alpha_1 \neq \alpha_2$ катодная поляризационная кривая при изотерме Ленгмюра для N_{ads} также имеет два тафелевских участка; наклон первого участка также равен 39 мВ, а наклон второго участка при коэффициенте переноса лимитирующей стадии $\alpha_2 = 0,4$ равен 145 мВ (рис. 5а). При заданных k_j^0 степень заполнения в области необратимости обеих стадий стремится не к 0,909, а к единице (рис. 5б, кривая 1), так как из-за более высокого значения α_1 по сравнению с α_2 отношение k_1/k_2 при понижении потенциала электрода непрерывно возрастает. При ненулевых g_j наклон первого участка на поляризационной кривой повышается до 48 мВ, а наклон второго участка несколько уменьшается (рис. 5).

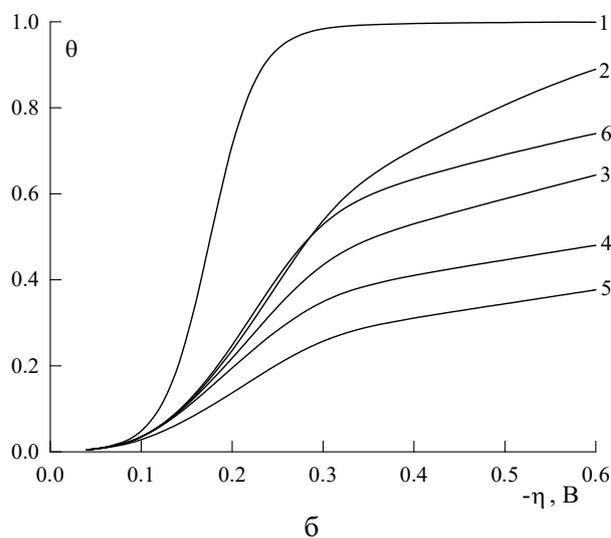


Рис. 5. Поляризационные кривые (а) и зависимости степени заполнения от перенапряжения (б) при $k_1^0 = 10^{-10}$,

$k_{-1}^0 = 10^{-7}$, $k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = 0,6$, $\alpha_2 = 0,4$.

1 – изотерма Ленгмюра ($g_1 = g_2 = g_3 = 0$); 2 – $g_1 = 10$, $g_2 = -5$; 3 – $g_1 = 10$, $g_2 = 0$; 4 – $g_1 = 10$, $g_2 = 10$;

5 – $g_1 = 20$, $g_2 = 0$; 6 – $g_1 = 10$, $g_2 = -10$, $g_3 = 10$

Как и в случае равных коэффициентов переноса, численные значения g_1 и g_2 оказывают слабое влияние на ход поляризационной кривой.

Вид θ, η -кривых значительно более чувствителен к величинам коэффициентов g_j (рис. 5б). Чем больше значение g_2 при $g_1 = \text{const}$, тем

меньше θ , увеличение g_1 при $g_2 = \text{const}$ также приводит к уменьшению степени заполнения при одинаковых η (рис. 5б). На рис. 6 приведены расчетные $\lg X, \eta$ -кривые ($X = R_1, R_2, C_2$) при $\alpha_1 \neq \alpha_2$ и различных значениях g_1 и g_2 . Переход от изотермы Ленгмюра ($g_1 = g_2 = 0$) к нелегмюровской адсорбции водорода приводит к значительному уменьшению сопротивлений R_1 и R_2 и увеличению емкости C_2 . Основная причина этого заключается в том, что при понижении потенциала электрода и увеличении степени заполнения уменьшается прочность связи металл-водород, что ведет к увеличению константы скорости реакции Гейровского (в данном случае – скорость-определяющей стадии).

При перенапряжениях от $-0,15$ до $-0,25$ В наклон $\lg R_1, \eta$ - и $\lg C_2, \eta$ -кривых весьма мал. Например, при $g_1 = 10, g_2 = 10$ наклон $\lg C_2, \eta$ -кривой составляет $-1,2 \text{ В}^{-1}$ (рис. 6).

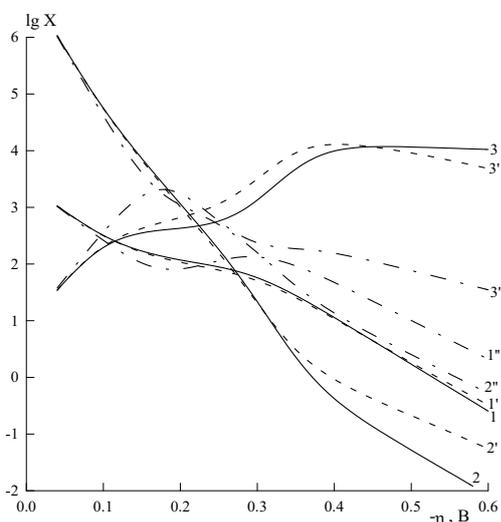


Рис. 6. Зависимости $\lg X$ ($X = R_1, R_2, C_2$)

от перенапряжения при $k_1^0 = 10^{-10}, k_{-1}^0 = 10^{-7}, k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = 0,6, \alpha_2 = 0,4$. Сплошные линии – $g_1 = 10, g_2 = 10$; штриховые линии – $g_1 = 10, g_2 = -5$; штрихпунктирные линии – $g_1 = 0, g_2 = 0$.

1, 1', 1'' – $\lg R_1$; 2, 2', 2'' – $\lg R_2$; 3, 3', 3'' – $\lg C_2$.

Сопротивления – в Ом·см², емкость – в мкФ/см²

В столь малых величинах $d \lg R_1 / d \eta$ и $d \lg C_2 / d \eta$ проявляется некоторое сходство с поведением данных элементов эквивалентной схемы при логарифмической изотерме Темкина, когда R_1 и C_2 при квазиравновесной реакции Фольмера не зависят от перенапряжения [31]. Особенностью импеданса РВВ при $\alpha_1 \neq \alpha_2$ и $g_j \neq 0$ является непараллельность $\lg R_1, \eta$ - и $\lg R_2, \eta$ -кривых в области полностью необратимых стадий Фольмера и Гейровского (рис. 6). При этом величина $\lg(R_1/R_2)$, в отличие от случая изотермы Ленгмюра, зависит не только от значений α_1 и α_2 , но и от значений g_j (рис. 7).

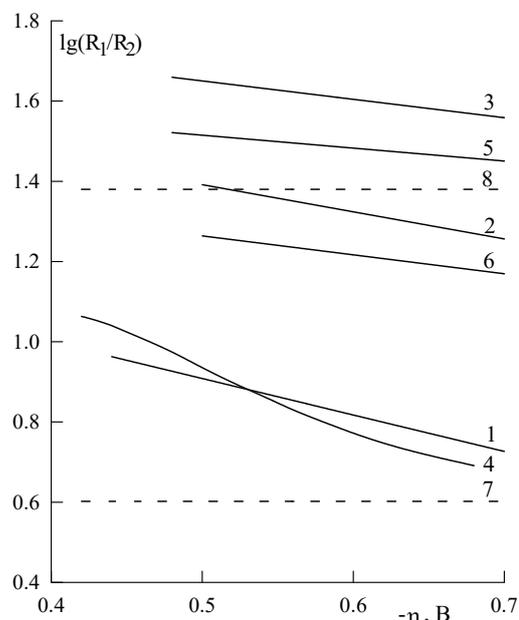


Рис. 7. Зависимости $\lg(R_1/R_2)$ от перенапряжения при $k_1^0 = 10^{-10}, k_{-1}^0 = 10^{-7}, k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = 0,6, \alpha_2 = 0,4$. 1 – $g_1 = 5, g_2 = 0$; 2 – $g_1 = 10, g_2 = 0$; 3 – $g_1 = 20, g_2 = 0$; 4 – $g_1 = 10, g_2 = -5$; 5 – $g_1 = 10, g_2 = 10$; 6 – $g_1 = 10, g_2 = -10, g_3 = 10$; 7 – $g_1 = 0, g_2 = 0$ (изотерма Ленгмюра); 8 – $f = 10$ (логарифмическая изотерма Темкина)

Можно отметить, что для выпуклой функции $g(\theta)$ значения R_1/R_2 меньше, чем для вогнутой $g(\theta)$, и в случае выпуклой функции $g(\theta)$

наблюдается более быстрый спад величины $\lg(R_1/R_2)$ с ростом $|\eta|$. На рис. 7 также показаны два случая, когда R_1/R_2 не зависит от перенапряжения. Один из этих случаев – изотерма Ленгмюра для N_{ads} , когда

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{2\alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2}, \quad (27)$$

второй случай – логарифмическая изотерма Темкина, при выполнении которой из [31] следует соотношение

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{4\alpha_1\alpha_2}{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}. \quad (28)$$

Поляризационная кривая для выпукло-вогнутой зависимости $g(\theta)$ при $g_1 = 10$, $g_2 = -10$, $g_3 = 10$ очень близка к кривым на рис. 5а при ненулевом g_1 , зависимость степени заполнения от перенапряжения (рис. 5б, кривая б) занимает промежуточное положение между зависимостями для $g_1 = 10$, $g_2 = 0$ и для $g_1 = 10$, $g_2 = -5$. Зависимости логарифмов значений элементов эквивалентной схемы от η при указанных g_1 , g_2 и g_3 (рис. 8) довольно близки к соответствующим кривым при $g_1 = 10$, $g_2 = 10$; для выпукло-вогнутой зависимости несколько выше значения $\lg C_2$ при средних η и значения $\lg R_2$ при больших $|\eta|$. Кроме того, для выпукло-вогнутой зависимости отношения R_1/R_2 в области необратимых стадий имеют меньшие значения (рис. 7).

Выше рассматривались соотношения $k_1^0 > k_2^0$. Если взять обратное соотношение, например, $k_1^0 = 10^{-12}$, $k_{-1}^0 = 10^{-7}$, $k_2^0 = 10^{-11}$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$, $g_1 = 10$, $g_2 = 10$, то можно отметить следующие особенности по сравнению с $k_1^0 > k_2^0$: а) переход от положительных R_2 и C_2 к отрицательным R_2 и C_2 происходит при меньшей катодной поляризации; б) отсутствуют области

слабой зависимости $\lg R_1$ и $\lg C_2$ от перенапряжения (при $-\eta \approx 0,15-0,25$ В), что, вероятно, связано с малыми значениями θ ($\theta \approx 0,05$ при указанных значениях констант скорости).

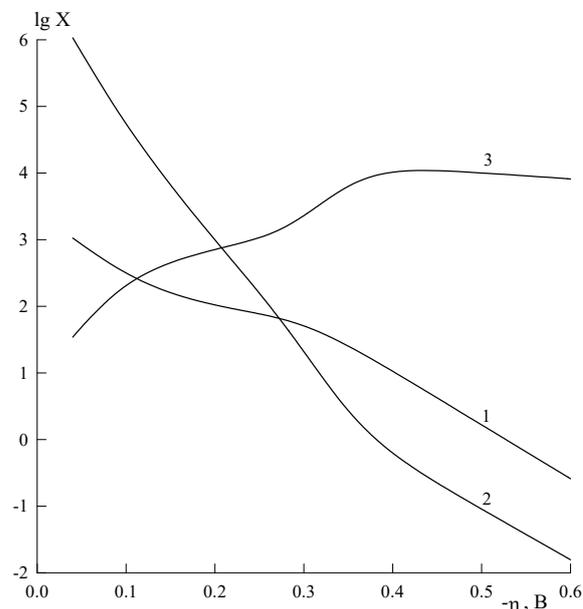


Рис. 8. Зависимости $\lg X$ ($X = R_1, R_2, C_2$)

от перенапряжения при $k_1^0 = 10^{-10}$, $k_{-1}^0 = 10^{-7}$, $k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = 0,6$, $\alpha_2 = 0,4$, $g_1 = 10$, $g_2 = -10$, $g_3 = 10$;
1 – $\lg R_1$; 2 – $\lg R_2$; 3 – $\lg C_2$.

Сопротивления – в Ом·см², емкость – в мкФ/см²

Заключение

Были проведены расчеты стационарных поляризационных кривых, зависимостей «степень заполнения поверхности адсорбированным водородом θ – перенапряжение η » и элементов эквивалентной схемы, описывающей границу раздела электрод-раствор, на которой протекает реакция выделения водорода, в предположении, что теплота Q_{ads} или свободная энергия адсорбции ΔG_{ads} водорода нелинейно изменяется при увеличении θ . Рассмотрены различные функции $g(\theta) = \Delta G_{\text{ads}}/RT$ – линейная, выпуклая, вогнутая, выпукло-вогнутая (на интервале (0,1)). Расчеты показали, что поляризационные

кривые слабо зависят от формы зависимости $\Delta G_{\text{ads}}(\theta)$. В то же время зависимости θ и величин элементов эквивалентной схемы от перенапряжения существенно изменяются при изменении вида функции $g(\theta)$.

Учет множителей θ и $(1-\theta)$ в кинетических уравнениях (8) и (9) приводит к тому, что исчезают области независимости R_1 и C_2 от перенапряжения, которые наблюдаются для логарифмической изотермы Темкина при отсутствии θ и $(1-\theta)$ [31]. Однако остаются сравнительно узкие (0,1–0,15 В) области перенапряжения, в которых наклоны $d \lg R_1 / d \eta$ и $d \lg C_2 / d \eta$ не равны нулю, но имеют весьма малые значения.

Библиографический список

1. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1952. 319 с.
2. Кришталик Л.И. Кинетика реакций на границе раздела металл-раствор // Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981. С.198–282.
3. Saraby-Reintjes A.J. The hydrogen evolution reaction under mixed kinetic control // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1986. Vol. 82, № 11. P. 3343–3355.
4. Conway B.E., Angerstein-Kozłowska H., Sharp W.B.A. Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes. Part 1. Entropy of chemisorption of H at Pt surfaces // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1978. Vol. 74. P. 1373–1389.
5. Garcia-Araes N., Climent V., Feliu J.M. Determination of the entropy of formation of the Pt(111) | perchloric acid solution interface. Es-

Установлено, что при уменьшении теплоты адсорбции водорода с ростом θ индуктивное поведение импеданса ($R_2 < 0$, $C_2 < 0$) при достаточно низких потенциалах электрода наблюдается при $k_2^0 \ll k_1^0$ и $\alpha_1 = \alpha_2$, то есть в условиях, когда при выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра индуктивная составляющая импеданса отсутствует. Еще одной особенностью импеданса РВВ при зависимой от θ энергии адсорбции водорода и неравных α_1 и α_2 является непараллельность $\lg R_1, \eta$ - и $\lg R_2, \eta$ -кривых в области необратимости реакций Фольмера и Гейровского, причем отношение R_1 / R_2 зависит не только от η , значений α_1 и α_2 , но и от вида функции $g(\theta)$.

6. Garcia-Araes N., Climent V., Feliu J.M. Analysis of temperature effects on hydrogen and OH adsorption on Pt(111), Pt(100) and Pt(110) by means of Gibbs thermodynamics // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2010. Vol. 649. P. 69–82.
7. Yang G., Akhade S.A., Chen X., Liu Y., Lee M.-S., Glezakou V.-A., Rousseau R., Lercher J.A. Nature of hydrogen adsorption on platinum in the aqueous phase // Angewandte Chemie International Edition. 2019. Vol. 58, № 11. P. 3527–3532.
8. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: Высшая школа, 1981. 215 с.
9. Christmann K. Interaction of hydrogen with solid surfaces // Surface Science Reports. 1988. Vol. 9. P. 1–163.
10. Roudgar A., Groß A. Hydrogen adsorption energies on bimetallic overlayer systems at the

- solid–vacuum and the solid–liquid interface // *Surface Science*. 2005. Vol. 597. P. 42–50.
11. *Ishikawa Y., Mateo J.J., Tryk D.A., Cabrera C.R.* Direct molecular dynamics and density-functional theoretical study of the electrochemical hydrogen oxidation reaction and underpotential deposition of H on Pt(111) // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007. Vol. 607. P. 37–46.
12. *Jinnouchi R., Kodama K., Morimoto Y.* DFT calculations on H, OH and O adsorbate formations on Pt(111) and Pt(332) electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014. Vol. 716. P. 31–44.
13. *Gossenberger F., Juarez F., Groß A.* Sulfate, bisulfate, and hydrogen co-adsorption on Pt(111) and Au(111) in an electrochemical environment // *Frontiers in Chemistry*. 2020. Vol. 8. Article 634.
14. *Will F.G.* Hydrogen adsorption on platinum single crystal electrodes. I. Isotherms and heats of adsorption // *Journal of the Electrochemical Society*. 1965. Vol. 112, № 4. P. 451–455.
15. *Breiter M.W.* Characterization of the surface of platinum metals and platinum metal alloys by hydrogen adsorption and comparison of the results with other techniques // *Electrochemical Processes in Fuel Cells*. New York, Springer Verlag, 1969. P. 48–77.
16. *Ross P.N.* Hydrogen chemisorption on Pt single crystal surfaces in acidic solutions // *Surface Science*. 1981. Vol. 102. P. 463–485.
17. *Jerkiewicz G., Zolfaghari A.* Comparison of hydrogen electroadsorption from the electrolyte with hydrogen adsorption from the gas phase // *Journal of the Electrochemical Society*. 1996. Vol. 143, № 4. P. 1240–1248.
18. *Гарсиа-Араес Н., Климент В., Фелью Х.М.* Температурные эффекты на платиновых монокристаллических электродах // *Электрохимия*. 2012. Т. 48, № 3. С. 299–308.
19. *Segal E.* Modèle du gaz électronique bidimensionnel dans la chemisorption sur métaux // *Revue Roumaine de Chimie*. 1969. Vol. 14, № 1. P. 45–55.
20. *Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Потехина Н.Д., Соловьев С.М.* Хемосорбция водорода на металлах // *Взаимодействие водорода с металлами*. М.: Наука, 1987. С. 18–60.
21. *Christmann K.* Adsorption of hydrogen on a nickel (100) surface // *Zeitschrift für Naturforschungen*. 1979. Bd. 34a. S. 22–29.
22. *Lischka M., Groß A.* Hydrogen on palladium: A model system for the interaction of atoms and molecules with metal surfaces // *Recent Developments in Vacuum Science and Technology / J. Dąbrowski (Ed.)*. 2003. P. 111–132.
23. *Johansson M., Skúlason E., Nielsen G., Murphy S., Nielsen R.M., Chorkendorff I.* Hydrogen adsorption on palladium and palladium hydride at 1 bar // *Surface Science*. 2010. Vol. 604. P. 718–729.
24. *Gudmundsdóttir S., Skúlason E., Weststrate K.-J., Juurlink L., Jónsson H.* Hydrogen adsorption and desorption at the Pt(110)-(1×2) surface: experimental and theoretical study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. Vol. 15. P. 6323–6332.
25. *Groß A.* Ab initio molecular dynamics simulations of the adsorption of H₂ on palladium surfaces // *ChemPhysChem*. 2010. Vol. 11. P. 1374–1381.
26. *Gileadi E., Conway B.E.* Kinetic theory of adsorption of intermediates in electrochemical catalysis // *Journal of Chemical Physics*. 1963. Vol. 39, № 12. P. 3420–3430.
27. *Фрумкин А.Н.* Об исследовании механизма электролитического выделения водорода методом введения дополнительных коли-

- честв атомарного водорода на поверхность электрода // Журнал физической химии. 1957. Т. 31, № 8. С. 1875–1890.
28. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer Science + Business Media. New York, 2014. 367 p.
29. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Кузнецов В.В. Импеданс реакции выделения водорода на железном электроде в растворах серной кислоты. I. Чистые растворы H₂SO₄ // *Электрохимия*. 1976. Т. 12, № 2. С. 249–255.
30. Lasia A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. P. 19484–19518.
31. Kichigin V.I., Shein A.B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 138. P. 325–333.
- ### References
1. Frumkin, A.N., Bagotsky, V.S., Iofa, Z.A. and Kabanov, B.N. (1952), *Kinetika elektrodnykh protsessov* [Kinetics of electrode processes], Moscow University, Moscow. (In Russ.)
 2. Krishtalik, L.I. (1981), “The kinetics of reactions at the metal-solution interface”, in: *Dvoynoy sloy i elektrodnyaya kinetika* [Double layer and electrode kinetics], Nauka, Moscow, pp. 198–282. (In Russ.)
 3. Saraby-Reintjes, A.J. (1986), “The hydrogen evolution reaction under mixed kinetic control”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 82, no 11, pp. 3343–3355.
 4. Conway, B.E., Angerstein-Kozłowska, H. and Sharp, W.B.A. (1978), “Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes. Part 1. Entropy of chemisorption of H at Pt surfaces”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 74, pp. 1373–1389.
 5. Garcia-Araes, N., Climent, V. and Feliu, J.M. (2008), “Determination of the entropy of formation of the Pt(111) | perchloric acid solution interface. Estimation of the entropy of adsorbed hydrogen and OH species”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol.12, pp. 387–398.
 6. Garcia-Araes, N., Climent, V. and Feliu, J.M. (2010), “Analysis of temperature effects on hydrogen and OH adsorption on Pt(111), Pt(100) and Pt(110) by means of Gibbs thermodynamics”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 649, pp. 69–82.
 7. Yang, G., Akhade, S.A., Chen, X., Liu, Y., Lee, M.-S., Glezakou, V.-A., Rousseau, R. and Lercher J.A. (2019), “Nature of hydrogen adsorption on platinum in the aqueous phase”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no 11, pp. 3527–3532.
 8. Sokolsky, D.V. and Druz', V.A. (1981), *Vvedenie v teoriyu geterogennoy kataliza* [Introduction to the theory of heterogeneous catalysis], Vysshaya shkola, Moscow. (In Russ.)
 9. Christmann, K. (1988), “Interaction of hydrogen with solid surfaces”, *Surface Science Reports*, vol. 9, pp. 1–163.
 10. Roudgar, A. and Groß, A. (2005), “Hydrogen adsorption energies on bimetallic overlayer systems at the solid–vacuum and the solid–liquid interface”, *Surface Science*, vol. 597, pp. 42–50.
 11. Ishikawa, Y., Mateo, J.J., Tryk, D.A. and Cabrera, C.R. (2007), “Direct molecular dynamics and density-functional theoretical study of the electrochemical hydrogen oxidation reaction and underpotential deposition of H on Pt(111)”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 607, pp. 37–46.

12. Jinnouchi, R., Kodama, K. and Morimoto, Y. (2014), “DFT calculations on H, OH and O adsorbate formations on Pt(111) and Pt(332) electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 716, pp. 31–44.
13. Gossenberger, F., Juarez, F. and Groß, A. (2020), “Sulfate, bisulfate, and hydrogen co-adsorption on Pt(111) and Au(111) in an electrochemical environment”, *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, Article 634.
14. Will, F.G. (1965), “Hydrogen adsorption on platinum single crystal electrodes. I. Isotherms and heats of adsorption”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 112, no 4, pp. 451–455.
15. Breiter, M.W. (1969), “Characterization of the surface of platinum metals and platinum metal alloys by hydrogen adsorption and comparison of the results with other techniques”, *Electrochemical Processes in Fuel Cells*. New York, Springer Verlag, pp. 48–77.
16. Ross, P.N. (1981), “Hydrogen chemisorption on Pt single crystal surfaces in acidic solutions”, *Surface Science*, vol. 102, pp. 463–485.
17. Jerkiewicz, G. and Zolfaghari, A. (1996), “Comparison of hydrogen electroadsorption from the electrolyte with hydrogen adsorption from the gas phase”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, no 4, pp.1240–1248.
18. Garcia-Araes, N., Climent, V. and Feliu, J.M. (2012), “Temperature effects on platinum single-crystal electrodes”, *Electrochemistry*, vol. 48, no 3, pp. 299–308. (In Russ.)
19. Segal, E. (1969), “Modèle du gaz électronique bidimensionnel dans la chemisorption sur métaux”, *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 14, no 1, pp. 45–55.
20. Ageev, V.N., Burmistrova, O.P., Potekhina, N.D. and Soloviev, S.M. (1987), “Chemisorption of hydrogen on metals”, in: *Vzaimodeistvie vodoroda s metallami* [Interaction of hydrogen with metals], Nauka, Moscow, pp. 18–60. (In Russ.)
21. Christmann, K. (1979), “Adsorption of hydrogen on a nickel (100) surface”, *Zeitschrift für Naturforschungen*, vol. 34a, pp. 22–29.
22. Lischka, M. and Groß, A. (2003), “Hydrogen on palladium: A model system for the interaction of atoms and molecules with metal surfaces”, in: J. Dąbrowski (Ed.), *Recent Developments in Vacuum Science and Technology*, pp. 111–132.
23. Johansson, M., Skúlason, E., Nielsen, G., Murphy, S., Nielsen, R.M. and Chorkendorff, I. (2010), “Hydrogen adsorption on palladium and palladium hydride at 1 bar”, *Surface Science*, vol. 604, pp. 718–729.
24. Gudmundsdóttir, S., Skúlason, E., Weststrate, K.-J., Juurlink, L. and Jónsson H. (2013), “Hydrogen adsorption and desorption at the Pt(110)-(1×2) surface: experimental and theoretical study”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 6323–6332.
25. Groß, A. (2010), “Ab initio molecular dynamics simulations of the adsorption of H₂ on palladium surfaces”, *Chem Phys Chem*, vol. 11, pp. 1374–1381.
26. Gileadi, E. and Conway, B.E. (1963), “Kinetic theory of adsorption of intermediates in electrochemical catalysis”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 39, no 12, pp. 3420–3430.
27. Frumkin, A.N. (1957), “On investigation of the mechanism of electrolytic hydrogen evolution by means of supply of additional amounts of atomic hydrogen to the electrode surface”, *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 31, no 8, pp. 1875–1890. (In Russ.)
28. Lasia, A. (2014), *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, New York, Springer Science + Business Media.

29. Kichigin, V.I., Sherstobitova, I.N. and Kuznetsov, V.V. (1976), "Impedance of the hydrogen evolution reaction on iron electrode in sulfuric acid solutions. I. Pure solutions of H₂SO₄", *Electrochemistry*, vol. 12, no 2, pp. 249–255. (In Russ.)
30. Lasia, A. (2019), "Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 19484–19518.
31. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2014), "Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, vol. 138, pp. 325–333.

Об авторах

Кичигин Владимир Иванович,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник кафедры физической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
kichigin@psu.ru

About the authors

Kichigin Vladimir Ivanovich,
candidate of chemistry, senior researcher of the
Department of physical chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia
kichigin@psu.ru

Информация для цитирования:

Кичигин В.И. Импеданс реакции выделения водорода по механизму Фольмера–Гейровского при различной форме зависимости теплоты адсорбции водорода от степени заполнения // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 4. С. 370–384. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-370-384.

Kichigin V.I. *Impedans reaktsii vydeleniya vodoroda po mekhanizmu Fol'mera–Geyrovskogo pri razlichnoy forme zavisimosti teploty adsorbtsii vodoroda ot stepeni zapolneniya* [Impedance of the hydrogen evolution reaction via the volmer–heyrovsky mechanism with different forms of coverage dependence of the heat of hydrogen adsorption] // *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2020. Vol. 10. Issue 4. P. 370–384 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-3-370-384

УДК 544.43

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-385-401

Д.С. Надольский^{1,2}, А.Г. Докучаев², Н.А. Медведева¹¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия² Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов, Пермь, Россия

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ ДИФфуЗИОННЫМ МЕТОДОМ В КРЕМНИЕВОЙ ЗАСЫПКЕ НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Диффузионный метод с помощью порошковой засыпки, применяемой для нанесения покрытий, описывается, как правило, с точки зрения твердофазной диффузии, приводящей к насыщению приповерхностного слоя обрабатываемой заготовки определенным элементом. На углерод-углеродных композиционных материалах данный метод позволяет осаждать покрытие из карбида кремния, повышающее стойкость материала к действию высокотемпературных окислительных сред. Анализ кинетических особенностей процесса формирования карбида кремния на углеродном материале указал на отличие данного метода от классического диффузионного насыщения. Оказалось, необходимо учитывать дополнительные процессы газообразования, происходящие в порошковой засыпке. Предложен механизм, согласно которому возможен перенос кремния через газообразный реагент SiO, генерируемый в засыпке с помощью оксидных добавок, подобных оксиду алюминия, ранее считавшихся инертными.

Ключевые слова: ультравысокотемпературное керамическое покрытие; углерод-углеродный композиционный материал; карбид кремния; диффузионное насыщение

D.S. Nadolskiy^{1,2}, A.G. Dokuchaev², N.A. Medvedeva¹¹ Perm State University, Perm, Russia² Ural Research Institute of Composite Materials, Perm, Russia

MECHANISM OF FORMATION OF SILICON CARBIDE COATING THROUGH THE PACK CEMENTATION PROCESS ON CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS

The pack cementation process, used for obtaining coatings, is described, as a rule, in terms of solid-phase diffusion, which leads to saturation of the near-surface layer of the workpiece with a certain element. This method allows the deposition of a silicon carbide coating on carbon-carbon composite materials, that increases its resistance to the action of high-temperature oxidizing environments. An analysis of the kinetic features of the formation of silicon carbide on a carbon material indicated the difference between this method and the classical diffusion saturation. It turned out that it is necessary to consider additional processes of gas formation that occurs in the powder filling. A mechanism has been proposed, according to which it is possible to transfer silicon through the gaseous reagent SiO, generated in the backfill with the help of oxide additives, like aluminum oxide, which were previously considered inert.

Keywords: ultra-high-temperature ceramic coating; carbon-carbon composite material; silicon carbide; pack cementation

Уже практически полвека углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) используются в авиакосмической промышленности в качестве конструкционных материалов благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как прочность и относительно низкая плотность [1, 2]. Область их применения также включает высокопроизводительные тормозные системы (например, тормозные диски самолетов), нагревательные элементы, сопла турбореактивных двигателей [3, 4]. Несмотря на то, что данные композиты сохраняют свои механические характеристики при повышенных температурах, вплоть до 2800 °С [5], окисление УУКМ начинается уже с 500 °С, что вызывает необходимость их защиты от окислительной атмосферы при повышенных температурах [6–8]. Было разработано и применено достаточно большое количество методов повышения окислительной стойкости УУКМ, большая часть которых рассмотрена в обзорной статье [9]. Одним из методов является диффузионный с использованием кремниевой засыпки (packcementation–PC), при котором на поверхности углеродного материала осаждается плотный слой из карбида кремния, что приводит к значительному уменьшению скорости окисления при температурах до 1800 °С. Данный метод позволяет получать однородное покрытие из карбида кремния на деталях сложного профиля [10].

Процесс диффузионного формирования покрытия с использованием засыпки, содержащей в своем составе кремний, на поверхности УУКМ, с первого взгляда, должен описываться с точки зрения твердофазной реакции, происходящей с диффузионным контролем. В качестве основного компонента большинства за-

сыпок, описываемых в литературе, выступает элементарный кремний [11, 12]. Однако более детальный анализ показывает, что формирование SiC-покрытия не может быть в полной мере описано процессом твердофазной диффузии. Поэтому необходим более детальный разбор процессов, происходящих непосредственно при осаждении из данного рода засыпок.

Цель данной работы – произвести анализ механизма образования карбидокремниевое покрытия из кремниевой засыпки на поверхности углеродного материала, выявить основные закономерности данного процесса на основе имеющейся в данной области литературы.

Диффузионный метод формирования покрытия из SiC

и его сравнение с другими методами

Суть процесса диффузионного метода формирования керамического покрытия в засыпке заключается в погружении заготовки или детали непосредственно в порошковую смесь определенного состава, который будет зависеть от того, какое именно покрытие необходимо получить. Данный способ формирования покрытия широко применяется для насыщения приповерхностных слоев металлов и сплавов [13, 14], что позволяет получать необходимые свойства (например, термохимическую или коррозионную устойчивость) металлических заготовок без необходимости использования дорогостоящих сплавов. Очень часто таким способом проводят насыщение приповерхностных слоев углеродом, азотом, кремнием и другими элементами, способными образовывать тугоплавкие и износостойкие соединения.

Описание кинетики подобных процессов, как правило, рассматривается с точки зрения

диффузии элементов под действием градиента концентрации [15]. Если известна природа насыщаемого материала, и известна природа компонентов засыпки, можно на основании экспериментально получаемых значений коэффициента диффузии установить время, необходимое для получения покрытия определенной толщины и обладающего необходимыми свойствами. Широко известно, что значение коэффициента диффузии в простейшем случае зависит от температуры, при которой происходит этот процесс, согласно закону Аррениуса. Можно ожидать, что для кремния и углерода будет также наблюдаться эта зависимость.

Твердофазную реакцию образования карбида кремния из чистых кремния и углерода можно представить проходящей по следующему механизму. У находящихся в соприкосновении двух фаз жидкого кремния и графита протекает процесс взаимной диффузии, в результате чего между ними начинает образовываться слой карбида кремния. В дальнейшем процесс увеличения карбидокремниевого слоя идет за счет двусторонней диффузии Si и C. Такое представление позволяет нам спрогнозировать толщину этого слоя, если известны коэффициенты диффузии Si и C.

В работе [19] рассмотрена диффузия в SiC таких элементов, как бор, кремний и углерод, а также их взаимное влияние на диффузию друг друга. Авторы пришли к выводу, что диффузия этих элементов в SiC происходит при очень близких по значениям коэффициентов диффузии, определяемых по уравнению (1). Ими также был предложен механизм диффузии в SiC, согласно которому данный процесс протекает с помощью вакансий кристалличе-

ской решетки карбида кремния. Таким образом, авторы дают следующее уравнение, описывающее температурную зависимость коэффициентов диффузии Si, C и B в карбиде кремния:

$$D_X^{SD} = (4.8_{-4.7}^{+573}) \exp\left(-\frac{(7.6 \pm 1.0) \text{ эВ}}{k_B T}\right) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}.$$

По данному уравнению можно рассчитать коэффициент диффузии при 1800 °С. При известном значении коэффициента диффузии можно рассчитать скорость роста слоя карбида кремния, принимая во внимание, что оно будет равно $\sqrt{2Dt}$. Подставив все значения, для самого оптимистичного случая можно получить значение скорости роста слоя примерно равное 1,5 мкм/час. Нетрудно заметить, что скорость роста слоя SiC при таком расчете получается значительно более низкой, чем та, какую можно наблюдать в приведенной литературе, где также получали карбидокремниевое покрытие методом диффузионного насыщения [10–12].

Hong D. J. [17] и Hon M. H. [18], провели серию экспериментов на α -SiC и β -SiC разных модификаций, также с целью установления констант диффузии кремния и углерода в карбиде кремния. Им удалось установить, что константа диффузии углерода превышает таковую у кремния в среднем как минимум на два порядка.

Ghoshtagore R. N. [16] также исследовал диффузию элементов Si и C в нескольких кристаллических модификациях карбида кремния в интервале температур от 1800 до 2000 °С. Данная работа является одной из наиболее ранних в этой области. Экспериментальные данные работы показали сходные значения константы диффузии углерода, но значения диффузии кремния оказались выше.

Беленков Е. А. и Тюменцев В. А. [41] изучали кинетику взаимодействия дисперсного кремния и углеродного образца при 1500°C. Ими было установлено, что рост кристаллов карбида кремния в первые моменты протекает быстрее, чем предсказано моделями. По мнению авторов, такое поведение обусловлено экзотермическим эффектом реакции образования SiC, который составляет 60 ± 12 кДж/моль. Выделяющаяся теплота способствует локальному увеличению температуры в зоне реакции.

Непосредственно экспериментальные данные по получению карбидокремниевого покрытия на углеродном материале можно встретить в работе [9], где представлено множество химических и физических методов осаждения SiC. Представленные данные указывают на достаточно широкий диапазон значений толщин получаемых покрытий. Методом физического распыления можно получать покрытия на углеродных волокнах толщиной до 0,5 мкм. Покрытия на УУКМ, полученные методом плазменного распыления, в англоязычной литературе именуемый *plasmaspray*, характеризуются высокой пористостью и низкой адгезией. Также недостатком метода является тяжелый контроль за процессом [44]. Метод химического осаждения из паровой фазы (CVD – Chemical Vapor Deposition) может быть использован для осаждения карбида кремния на различных углеродных материалах, при этом условия осаждения оказывают значительное влияние на количество осажденного SiC. С помощью данного метода можно осаждать покрытия на углеродных волокнах толщиной до 1 мкм. Также сообщается, что этот метод использовали для получения карбидокремниевого покрытия на углерод-углеродном

композиционном материале, толщина которого достигала 100 мкм.

В другой обзорной статье [20], посвященной целиком процессу химического осаждения из паровой фазы, отмечается, что керамические покрытия, получаемые методом CVD, отличаются высокой плотностью, прочностью, высоким сопротивлением. Сообщается, что получение покрытий SiC данным методом на углерод-углеродных композиционных материалах повышает их стойкость к окислению, позволяя им выдерживать до 40 циклов охлаждения и нагрева в диапазоне температур 877–1427 °C. Среди недостатков метода автор выделяет высокую токсичность прекурсоров, необходимость использования дорогостоящих специализированных реакторов и/или вакуумных систем, трудность получения многокомпонентных покрытий.

В работе [21] покрытие SiC на субстрате из УУКМ получали методом RCVD (Reactive Chemical Vapor Deposition) в течение одного часа, толщина составила 12 мкм при 1230 °C. Метод RCVD подразумевает использование газообразного реагента SiCl₄ в качестве источника кремния. Verdon C. и др. [22] получили двуслойное покрытие состава SiC-HfC на углеродных волокнах. Прежде чем методом LPCVD (Low-Pressure CVD) осадить HfC, осаждали классическим CVD покрытие SiC на пироуглерод с получаемым значением толщины около 1 мкм. Осаждение проводили при 1100°C в течение 2 часов. В качестве газообразного реагента использовался CH₃SiCl₃. Yu-Qing W. и др. [23] также осаждали на углеродные волокна SiC с помощью CH₃SiCl₃ покрытие с толщиной, не превосходящей 0,5 мкм. Время пребывания составляло 2 минуты, тем-

пература достигала 1523 К. Hiroshi H. и др. [24] получили двуслойное покрытие SiC на УУКМ – первое методом CVD толщиной 3 мкм, второе – непосредственной реакцией SiCl₄ с приповерхностным углеродом толщиной 65 мкм. Температура осаждения составляла 2073 К.

Разработан также метод объемного силицирования, основанный на парожидкофазном процессе [45–47]. Массоперенос кремния к заготовке происходит с помощью его паров, образующихся в процессе разложения нитрида кремния при высоких температурах, около 1500–1700°C, которые затем конденсируются на заготовке, а частности в ее порах, тем самым герметизируя ее. Данный метод применяют для герметизации крупногабаритных заготовок. Отличительными характеристиками покрытий, полученных данным методом, являются низкая открытая пористость и высокое содержание свободного кремния.

Метод диффузионного формирования карбидокремниевое покрытие на УУКМ с помощью кремниевой засыпки применялся достаточно давно [25–27]. Покрытие из карбида кремния было также предложено в качестве переходного с целью нанесения на него второго слоя из, например, оксида иттрия, что позволяло сгладить разницу коэффициентов линейного термического расширения углеродной подложки и оксида. Были отмечены равномерность и величина толщины получаемого карбидокремниевое покрытие.

В работе [11] описан процесс получения покрытия из SiC при различных температурах в диапазоне от 1350°C до 1800°C. Засыпка имела в своем составе добавку в виде Al₂O₃ в небольшом количестве. Толщины осажденных

покрытий из карбида кремния в данных условиях, исходя из представленных в работе микроструктурных данных, находились в диапазоне от 50 до 100 мкм. Покрытия, осажденные в [32] при различных температурах в диапазоне 1773–2273 К, показали большое различие в стойкости к окислению при повышенных температурах; покрытие, осажденное при 2073 К, оказалось наиболее стойким.

Портнова Е. Н. и др. [12] также провели осаждение карбидокремниевое покрытие на УУКМ диффузионным методом с помощью засыпки, в которой оксид алюминия выступал в качестве инертной добавки. Процесс проходил при температурах 1700–1800°C. Сообщается, что покрытие, полученное при 1800 °C, отличалось толщиной в 550–780 мкм, причем наблюдалась карбидизация углеродных волокон в глубине материала. Проведенный в работе термодинамический анализ показал возможность протекания в данном диапазоне температур реакции с образованием газообразного реагента SiO, который может способствовать дополнительному массопереносу кремния и карбидизации углеродного волокна.

Zhang Y. и др. [35, 43], используя метод диффузионного насыщения, смогли добиться градиентного перехода в покрытии состава SiC/C. В первой своей работе авторы сфокусировались на двухступенчатом процессе получения покрытия на УУКМ, который заключался в нанесении шликерного углеродного слоя на композиционный материал, на который затем осаждали SiC покрытие методом РС из засыпки, содержащей Si, SiC и Al₂O₃. Процесс проходил при температуре 2173 К в течение 2 часов. Толщина покрытия составила 150 мкм. Данное покрытие позволило значительно по-

высить окислительную стойкость композиционного материала, уменьшив скорость уноса массы при испытании в окислительной атмосфере при 1500 °С в 4 раза по сравнению с композитом, на котором осаждали карбидокремниевое покрытие диффузионным методом в одну стадию без градиентного перехода. В дальнейшем авторы модернизировали этот способ получения покрытия, добавив к нему третий шаг, также заключавшийся в диффузионном насыщении кремнием градиентного C/SiC покрытия из засыпки, содержащей в своем составе Si, C, SiC, без каких-либо оксидных добавок. Несмотря на то, что после третьей стадии толщина покрытия значительно не увеличилась и составила 180 мкм, обработка позволила уменьшить скорость уноса массы при испытании окислением еще в более чем 4 раза. Такой результат авторы объяснили тем, что при третьей стадии расплав кремния заполнил поры и трещины в C/SiC покрытии, тем самым устранив многие пути диффузии кислорода к углеродному материалу.

Подводя промежуточный итог, можно сказать, что кинетика диффузионного формирования покрытия из SiC на поверхности углеродных материалов не ограничивается твердофазной диффузией кремния и углерода. Необходимо учитывать такие особенности взаимодействия, как экзотермический эффект протекающей химической реакции и возможное заполнение пор углеродного субстрата жидким кремнием под действием капиллярных сил. Неясен также вклад возможного газофазного переноса с помощью SiO, формирование которого может быть обеспечено наличием оксидных примесей. Тем не менее, данный метод получил достаточно широкое распространение

благодаря тому, что он позволяет получать равномерное карбидокремниевое покрытие значительной толщины на заготовках и деталях из УУКМ сложного профиля, а гибкость метода обеспечивает возможность его модификации с целью дальнейшего улучшения характеристик материала.

Газофазный перенос кремния с помощью SiO

В работах [28, 29] подробно описан механизм формирования карбидокремниевое покрытия, начиная от ТГА анализа самой засыпки, анализа реакций, происходящих непосредственно в ней, и заканчивая образованием SiC на поверхности разных видов графита. Стоит отметить, что авторы данных работ позиционируют себя как исследователи процесса РС для получения защитного SiC покрытия на поверхности УУКМ, но весь анализ приводят на графитовых образцах разной кристаллической структуры. Основные характеристики процесса будут аналогичны вне зависимости от выбранного материала, главное различие будет проявляться преимущественно в кинетике процесса, к примеру, скорость формирования SiC покрытия на УУКМ отличается в большую сторону, видимо, за счет дополнительной пористости материала по сравнению с кристаллическим графитом.

Основной состав засыпки, используемой для анализа, а также для получения карбидокремниевое покрытия на поверхности графитовых образцов был следующим, мас. %: SiO₂ – 15; SiC – 85. Как видно, чистый кремний в состав данной засыпки не входит, что выделяет эту работу на фоне других, использующих более общепринятый подход [11, 27,30–33, 42]. Тем не менее, карбидокремниевое по-

крытие на графитовых образцах формируется, причем с достаточно высокой для беспористого кристалла скоростью – около 80 мкм/ч. Причиной, по мнению авторов, является газофазный перенос кремния с помощью $\text{SiO}(\text{g})$, генерируемого в засыпке по уравнению (2).

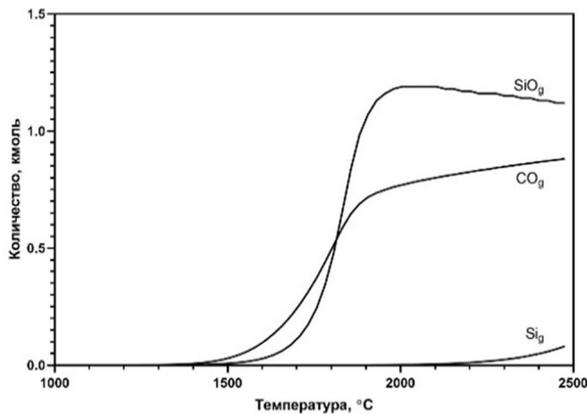


Рис. 1. Зависимость равновесного состава газовой фазы в системе $\text{SiC} - \text{SiO}_2$ от температуры.

Построен с помощью программного обеспечения HSC Chemistry 5

Возможность протекания данной реакции подтверждается термодинамическим расчетом равновесного состава композиции с использованием программного обеспечения HSC Chemistry 5 (рис. 1). Данный расчет коррелирует с результатами ТГА приведенной работы (рис. 2). Потеря массы на первом часу процесса ТГА и $T \sim 300^\circ\text{C}$ не связана с процессами в засыпке. При достижении температуры в 1600°C начинается происходить новая реакция, с которой связана вторая потеря массы на графике ТГА. Несмотря на то, что температура в течении $\sim 1,5$ часов оставалась постоянной, скорость изменения массы в определенный момент замедляется, а затем совершенно прекращается. Это связали с полным израсходованием одного из реагентов засыпки. Действительно, последующий химический анализ,

микрорентгеноспектральный анализ и измерение плотности засыпки показали, что она полностью состоит из SiC , т.е. имеющийся SiO_2 полностью прореагировал в засыпке и улетучился в виде $\text{SiO}(\text{g})$.

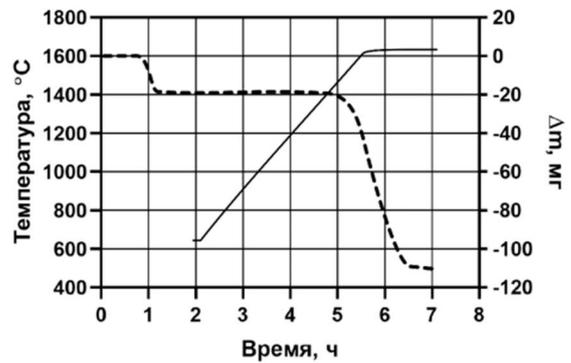


Рис. 2. ТГА системы $\text{SiC} - \text{SiO}_2$. Пунктирной линией обозначено изменение массы, сплошной линией обозначено изменение температуры [28]

В дальнейшем в статье идет описание экспериментальных процедур, призванных установить точный химический и кинетический путь процесса газообразования в засыпке. В целом, выводы этой части можно объединить следующим тезисом: засыпка начинает реагировать по реакции (2) с последующим образованием предполагаемых газов, после чего идет их диффузия из зоны реакции (из тигля с засыпкой), причем наблюдается распределение концентрации компонента SiO_2 по высоте тигля. То есть, идет улетучивание $\text{SiO}(\text{g})$ сначала с поверхности, а потом уже со дна тигля, и когда реакционный фронт достигает дна, тогда и наблюдается резкое снижение скорости реакции. Но стоит все же отметить, что лимитируется процесс изменения массы засыпки именно химической реакцией процесса, а не той скоростью, с которой газовые вещества диффундируют из засыпки.

Подобный механизм также предложен в работах [27, 34]. Состав используемой засыпки

включал в себя чистый кремний, карбид кремния и добавку Al_2O_3 в количестве около 5%. Morimoto T. и др. предложили следующий механизм газофазного переноса кремния в засыпках подобного состава. Находящийся в составе засыпки оксид алюминия реагирует с кремнием при высоких температурах (2073 К), с образованием таких газообразных продуктов, как SiO и Al_2O . Затем монооксид кремния на поверхности УУКМ реагирует с углеродом с образованием SiC и газообразного CO. Выделяющийся угарный газ затем реагирует в засыпке с кремнием с образованием SiC и SiO. Таким образом, устанавливается постоянная скорость образования карбидокремниевого покрытия, которому способствует циркуляция газов SiO и CO.

В качестве оксидной добавки может быть использован B_2O_3 . Авторами [36] было показано, что засыпка состава Si, C, B_2O_3 может быть использована для получения промежуточного карбидокремниевого слоя, на который затем плазменным способом можно осаждать слой $MoSi_2$. В подавляющем большинстве работ использован именно оксид алюминия. Этот выбор обоснован, скорее всего, такими факторами, как его доступность, большое количество экспериментальных данных в литературе. Jian-Feng H. и др. [32] исследовали температурную зависимость количества осаждаемого карбидокремниевого покрытия. Состав засыпки был следующий, мас. %: Si – от 60 до 80; SiC – от 10 до 25; Al_2O_3 – от 5 до 15. Данные по окислению образцов при 1500 °С в воздушной атмосфере показали, что оптимальной температурой получения покрытия является 1800 °С. Толщина полученного при данной температуре покрытия составила 90 мкм, но его более

высокая плотность и меньшее количество трещин, что было видно из микроструктурных исследований, позволили добиться меньшей скорости уноса массы при окислительных испытаниях, чем у покрытий, осажденных при 1900 и 2000 °С.

Температурную зависимость также исследовали Yu-Lei Z. и др. [37]. Состав используемой засыпки для получения SiC покрытия на осажденный шликерным методом углеродный слой был следующий, мас. %: Si – от 60 до 80; графит – от 10 до 25; Al_2O_3 – от 5 до 15. Диффузионное осаждение исследовалось в диапазоне от 1773 К до 2573 К. Наилучшую стойкость к окислению показал образец, полученный при 2573 К, толщиной около 30 мкм, однако такая обработка крайне негативно сказалась на механических свойствах материала. Окислительные испытания проводили в воздушной атмосфере при 1500 °С, и времени до 800 минут.

В работе [29] авторы переходят непосредственно к рассмотрению механизма и кинетики реакции на поверхности углерода с образованием карбида кремния. Экспериментальная часть состояла также, как и в предыдущей работе, из проведения ТГА, с той разницей, что в тигли с засыпкой аналогичного состава (15 мас. % SiO_2 , 85% мас. % SiC) были помещены образцы графита размерами $2 \times 7,5 \times 10$ мм, а для уменьшения потерь SiO(g) тигли накрывали алюмосиликатными пластинками. Измерения плотности были сделаны методом гелиевой пикнометрии, преимуществом которого является получение точных значений плотности без учета открытой пористости. Основная реакция, которой можно описать процесс оса-

ждения карбидокремниевого покрытия в этом случае, выглядит следующим образом:



Одним из примечательных выводов работы стал тот факт, что рост SiC покрытия происходит в месте контакта графитовой подложки и карбидокремниевого покрытия. Это в какой-то степени противоречит предыдущему пониманию, при котором реакция должна идти на поверхности SiC покрытия, так как быстро диффундирующий углерод должен вступать в реакцию с SiO(g) на его поверхности. К такому выводу пришли следующим путем. Один графитовый образец был силицирован три раза, при одних и тех же температуре и времени ($T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ч}$), с обновлением засыпки между процессами. Привесы при трех данных процессах составили 14,9 мг, 9,3 мг, 7,4 мг соответственно. Затем образец был разрезан для определения толщины трех покрытий (видимо подразумевается, что три покрытия можно визуально отделить друг от друга), которые составили: верхнее ~80 мкм, промежуточное ~60 мкм, и нижнее ~55 мкм. Соотнося толщины и привесы, можно понять, что внешнее покрытие было получено при первом процессе силицирования, промежуточное – при втором и нижнее – при третьем. Другими словами, реакция осаждения SiC происходит непосредственно у углеродного субстрата. Это можно объяснить тем, что транспорт кремния к месту реакции происходит с помощью газовой фазы SiO(g), а само покрытие пористое, причем поры должны быть открытыми.

Olivier P. и Alain D. [28, 29] также провели эксперименты по изучению структуры карбидокремниевого покрытия. Графитовый образец покрыли CVD-осажденным SiC покрытием с

измеренной плотностью $3,205 \text{ г/см}^3$ (теор. – $3,217 \text{ г/см}^3$) и толщиной 2 мкм. Затем одну из частей этого образца отшлифовали, после чего просилицировали в засыпке в условиях, идентичных стандартным ($T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ч}$). Результатом стало то, что на отшлифованной части образца наблюдался рост толстого (~100 мкм) покрытия, в то время как на той части образца, на которой осталось CVD-осажденное покрытие, роста практически не наблюдалось. Из этого авторы сделали вывод, что плотное SiC покрытие препятствовало транспорту монооксида кремния к углеродной подложке, и реакция осаждения замедлялась вплоть до ее практически полной остановки.

В зависимости от ориентации углерода, а также его марки, может наблюдаться увеличение линейных размеров образца, что особенно заметно на примере углеродных волокон. Такая разница приводит к появлению трещин в получаемом SiC, что можно видеть на примерах множества работ, в которых подробно рассмотрена микроструктура различных углерод-карбидокремниевых изделий и материалов [29, 38–40]. Примечательно, что трещины распространяются по толщине SiC, но, тем не менее, отслоения покрытия от субстрата не наблюдаются.

Механизм распространения этих трещин схематично показан на рис. 3. В изначально имеющихся дефектах структуры графита начинает образовываться SiC. Из-за увеличения объема возникает расклинивающее давление, способствующее дальнейшему распространению трещины. Это, в свою очередь, открывает новый путь диффузии SiO(g) к материалу подложки, и процесс роста покрытия продолжается.

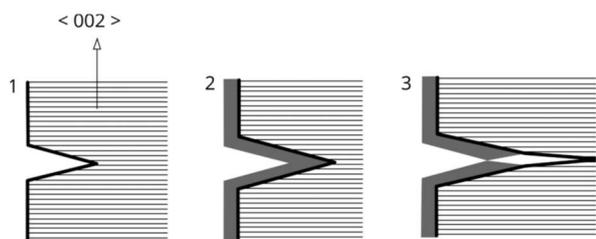


Рис. 3. Схематическое представление механизма распространения трещин в процессе силицирования

Как видно из основной реакции (3) образования SiC, количество поглощенного C к количеству образованного SiC должно иметь отношение 2:1. В реальности это значение несколько выше. На графике (рис. 4) показаны зависимость этого отношения от температуры опыта при постоянном времени (черные круги) и зависимость от времени опыта при постоянной температуре в 1500 °С.

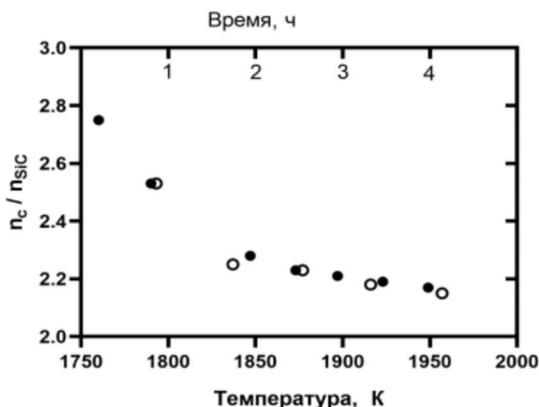
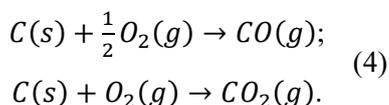
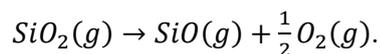


Рис. 4. Молярное соотношение поглощенного углерода к синтезированному SiC: черные круги – зависимость от температуры, белые – зависимость от длительности [29]

Графики показывают значимую схожесть. Авторами был сделан вывод, что потеря углерода связана с его окислением:



Источники кислорода – загрязнения аргона, а также непосредственное испарение SiO₂:



Авторы [29] также оценили зависимость скорости реакции от температуры согласно Аррениусу. Полученные значения энергии активации оказались неоднозначны. При низких температурах значение составило 460 кДж/моль, что хорошо согласуется с результатами других авторов (466 и 472 кДж/моль). При высоких температурах значение энергии активации составляет 427 кДж/моль, что значительно ниже. Это может быть вызвано некоторыми факторами, среди которых изменение механизма реакции при повышенных температурах и зависимость парциального давления SiO(g) от температуры.

В попытке интерпретации этих результатов авторами был сделан ряд выводов, которые они получили при рассмотрении зависимости толщины образуемого покрытия от времени при двух разных температурах – 1500 и 1600 °С. Графики этих зависимостей представлены на рис. 5.

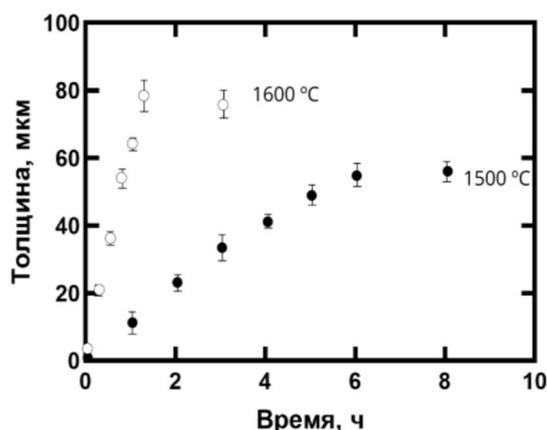


Рис. 5. Зависимость толщины получаемого покрытия от времени при различных температурах [29]

Видно, что вне зависимости от температуры процесса в любом случае достигается некоторое предельное значение толщины. Предел

существует из-за того, что в засыпке расходуется SiO_2 . Также можно видеть явную параболическую зависимость для температуры 1500 °С, что говорит о диффузионном контроле процесса. С целью подтвердить это, авторы проделали опыт, в котором образец был силицирован при 1500 °С, и каждый час образец доставали из засыпки, взвешивали, а засыпку обновляли. Результаты опыта отражены на графике (рис. 6).

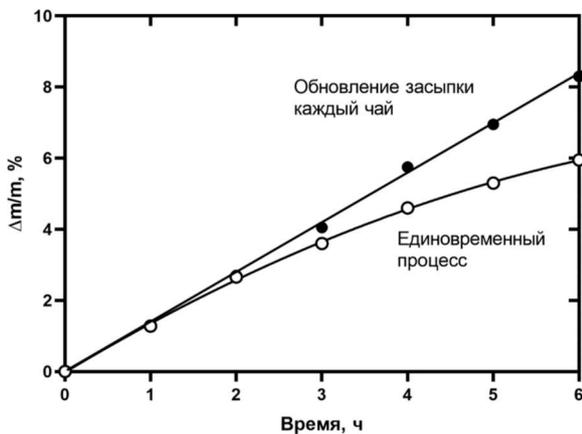


Рис. 6. Графики зависимости привеса образцов от времени силицирования при обновлении засыпки (черные круги), при использовании одной и той же засыпки (белые круги) [29]

Черными кругами показаны привесы при обновлении засыпки, белыми – для стандартного силицирования. Можно видеть, что рост толщины покрытия при обновлении практически линеен, в то время как без обновления рост замедляется. Однако такое поведение справедливо только для небольших толщин покрытия. При толщинах более 100 мкм процесс явно начинает контролироваться диффузией $\text{SiO}(\text{g})$. Это видно из аналогичного опыта при 1600 °С, описанного выше, который был проведен для определения локализации реакции $\text{SiO}(\text{g})/\text{C}$.

Заключение

Метод диффузионного насыщения с помощью порошковой засыпки основан на возможности получения кремнийсодержащих реагентов в непосредственной близости от субстрата. Это позволяет получать толстые, однородные по толщине покрытия на деталях сложного профиля, обладающие значительной стойкостью к высокотемпературным окислительным средам.

Образование SiC покрытия протекает за счет таких факторов, как твердофазная реакция между углеродом и кремнием, экзотермический эффект которой может повышать температуру приповерхностного слоя взаимодействия; капиллярное смачивание и заполнение пор углеродного материала жидким кремнием; газофазный массоперенос кремния за счет SiO .

Образование карбидокремниевого покрытия в процессе диффузионного насыщения может протекать и с использованием засыпок, не содержащих элементарный кремний. Массоперенос в данном случае осуществляется за счет генерации газообразного SiO . Примером такой системы может служить смесь порошков SiO_2 и SiC . Образование карбидокремниевого покрытия в таком случае описывается реакцией (3).

Библиографический список

1. Buckley, J (1988), "Carbon-Carbon Overview", American Ceramic Society, vol. 67, no. 2, pp. 364–368.
2. Medford, J.E (1975), "Prediction of oxidation performance of reinforced carbon-carbon material for space shuttle leading edges", *American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc*, vol. 75, no. 75(730).

3. Manocha, L.M, (2003) “High performance carbon-carbon composites”, *Sadhara*, vol. 28, no. 1-2, pp. 349–358.
4. Rubin, L., (1993) “Applications of Carbon-Carbon”, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Special Issue, pp. 267–278.
5. Edie, D.D and Diefendorf, R.J, (1993) “Carbon Fiber Manufacturing”, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Special Issue, pp. 19–37.
6. Stroud C.W, Rummmler D.R, (1980), “Mass loss of a TEOS-coated, reinforced carbon-carbon composite subjected to a simulated shuttle entry environment”, *NASA Technical Memorandum* 81799.
7. McKee, D.W, (1986), “Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance”, *Carbon*, vol. 24, no. 6, pp. 737–741.
8. McKee, D.W, (1987), “Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites”, *Carbon*, vol. 25, no. 4, pp. 551–557.
9. Sheehan, J.E, (1993), “High-Temperature Coatings on Carbon Fibers and Carbon-Carbon Composites”, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Special Issue, pp. 223–266.
10. Fu, Q, Li, H, Shi, X, Li, K, Sun, G, (2005), “Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation”, *Scripta Materialia*, vol. 52, no. 9, pp. 923–927.
11. Bezzi, F, (2019), “SiC/MoSi₂ based coatings for Cf/C composites by two step pack cementation”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, no. 1, pp. 79–84.
12. Portnova, E.N, Poilov, V.Z, Zhakova, O.V, Dokuchaev, A.G, Kajsina, T.V, (2018), “Silicon Carbide High Temperature Ceramic Coatings”, *Aktual'nye problem poroshkovogo materialovedeniya*, pp. 336–339.
13. Samsonov G.V and Epik A.P, *Tugoplavkiepokrytiya* [Refractory Coatings], 2nd ed., Metallurgiya, Moscow, Russia.
14. Lyahovich L.S, *Mnogokomponentnyedifuzionnyepokrytiya* [Multi-Component Diffusion Coatings], NaukaiTekhnika, Minsk, Belarus.
15. Filonenko B.A, *Kompleksnyedifuzionnyepokrytiya* [Complex Diffusion Coatings], Mashinostroenie, Moscow, Russia.
16. Ghoshtagore R.N and Coble R.L, (1966), “Self-Diffusion in Silicon Carbide”, *Physical Review*, vol. 143, no. 2, pp. 623–626.
17. Hong, J.D, Davis, R.F, Newbury, D.E, (1981), “Self-diffusion of silicon-30 in α -SiC single crystals”, *Journal of Materials Science*, vol. 16, no. 9, pp. 2485–2494.
18. Hon, M.H, Davis, R.F, Newbury, D.E, (1980), “Self-diffusion of silicon-30 in polycrystalline β -SiC”, *Journal of Materials Science*, vol. 15, no. 8, pp. 2073–2080.
19. Rüschemschmidt, K, Bracht, H, Stolwijk, N.A, Laube, M, Pensl, G, Brandes, R, (2004), “Self-diffusion in isotopically enriched silicon carbide and its correlation with dopant diffusion”, *J. Appl. Phys*, vol. 96, no. 3, pp. 1458–1463.
20. Choy, K.L, (2003), “Chemical vapour deposition of coatings”, *Progress in Materials Science*, vol. 48, no. 2, pp. 57–170.
21. Piquero, T, Vincent, H, Vincent, C, Bouix, J, (1995), “Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers”, *Carbon*, vol. 33, no. 4, pp. 455–467.
22. Verdon, C, Szwedek, O, Jacques, S, Allemand, A, Le Petitcorps, Y, (2013), “Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 230, pp. 124–129.
23. Wang, Y, Zhou, B, Wang, Z, (1995), “Oxidation protection of carbon fibers by coatings”, *Carbon*, vol. 33, no. 4, pp. 427–433.
24. Hatta, H., Aoki, T., Kogo, Y., & Yarii, T. (1999). “High-temperature oxidation behavior of SiC-coated carbon fiber-reinforced carbon

- matrix composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, no. 4, pp. 515–520.
25. Rogers, D.C., Shufold, D.M., Mueller, J.I., (1975), “Formation mechanism of silicon carbide coating for a reinforced carbon-carbon composite”, *Materials Review*, vol. 7, pp. 319–336.
26. Rogers, D.C., Shufold, D.M., Scott, R.O., (1976), “Material development aspects of an oxidation protection system for a reinforced carbon-carbon composite – for Space Shuttle leading edges”, *Bicentennial of Materials*, vol. 8, pp. 308–337.
27. Morimoto, T, Ogura, Y, Kondo, M, Ueda, T, (1995), “Multilayer coating for C-C composites”, *Carbon*, vol. 33, no. 4, pp. 351–357.
28. Paccaud, O. and Derre, A, (2000), “Silicon Carbide Coating by Reactive Pack Cementation. Part I: Silicon Carbide/Silica Interaction”, *Chem. Vap. Deposition*, vol. 6, no. 1, pp. 33–40.
29. Paccaud, O. and Derre, A, (2000), “Silicon Carbide Coating by Reactive Pack Cementation. Part II: Silicon Monoxide/Carbon Reaction”, *Chem. Vap. Deposition*, vol. 6, no. 1, pp. 41–50.
30. Changcong Wang, Kezhi Li, Qinchuan He, CaixiaHuo, Xiaohong Shi. Oxidation and ablation resistant properties of pack-siliconized SiC protective coating for carbon/carbon composites // *Journal of Alloys and Compounds* 741 (2018) p. 937-950
31. Lee, Y.J and Joo, H.J, (2004), “Ablation characteristics of carbon fiber reinforced carbon (CFRC) composites in the presence of silicon carbide (SiC) coating”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 180, pp. 286–289.
32. Jian-Feng, H., Xie-Rong, Z., He-Jun, L., Xin-Bo, X., Ye-wei, F., (2004), “Influence of the preparation temperature on the phase, microstructure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites”, *Carbon*, vol. 42, no. 8-9, pp. 1517–1521.
33. Zhang, Y. L., Li, H. J., Fu, Q. G., Li, K. Z., Wei, J., Wang, P. Y., (2006), “AC/SiC gradient oxidation protective coating for carbon/carbon composites” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 6, pp. 3491–3495.
34. Kondo, M., Morimoto, T., Kohyama, A., Tsunakawa, H., (1993), “Microstructures of Carbons and C/C Composites SiC-Coated by Conversion Method”, *ICCM/9*, vol. 3, pp. 703–710.
35. Zhang, Y., Li, H., Qiang, X., Li, K., (2010), “Oxidation protective C/SiC/Si-SiC multilayer coating for carbon/carbon composites applying at 1873 K”, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 26, no. 12, pp. 1139–1142.
36. Wu, H., Li, H. J., Ma, C., Fu, Q. G., Wang, Y. J., Wei, J. F., Tao, J., (2010), “MoSi₂-based oxidation protective coatings for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 15, pp. 3267–3270.
37. Zhang, Y., Hu, Z., Ren, J., Li, H., Yang, B., Zhang, L., (2014), “Influence of preparation temperature on the oxidation resistance and mechanical properties of C/SiC coated C/C composites”, *Corrosion science*, vol. 86, pp. 337–342.
38. Zhou, Z., Sun, Z., Ge, Y., Peng, K., Ran, L., Yi, M., (2018), “Microstructure and ablation performance of SiC–ZrC coated C/C composites prepared by reactive melt infiltration”, *Ceramics International*, vol. 44, no. 7, pp. 8314–8321.
39. Yang, G., Wang, X., Huang, Z., (2018), “Microstructure and antioxidation performance of SiC-ZrO-MoSi₂/Ni coated carbon fiber pro-

- duced by composite electroplating”, *Ceramics International*, vol. 44, no. 9, pp. 10834–10839.
40. Fan, S., Zhang, L., Xu, Y., Cheng, L., Lou, J., Zhang, J., Yu, L., (2007), “Microstructure and properties of 3D needle-punched carbon/silicon carbide brake materials”, *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 11–12, pp. 2390–2398.
41. Belenkov, E.A and Tyumencev, V.A, (1998), “Phase formation during the interaction of Si and Si-Me melts with a carbon surface”, *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo centra UrO RAN*, no. 1, pp. 21–24.
42. Wang, C., Li, K., He, Q., Huo, C., Shi, X. (2018), “Oxidation and ablation resistant properties of pack-siliconized Si-C protective coating for carbon/carbon composites” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 741, pp. 937–950.
43. Zhang, Y.-L., Li, H.-J., Fu, Q.-G., Li, K.-Z., Wei, J., Wang, P.-Y. (2006), “A C/SiC gradient oxidation protective coating for carbon/carbon composites”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 3491–3495.
44. Bartuli, C., Valente, T., Tului, M., (2002), “Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂-SiC protective coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 155, no. 2–3, pp. 260–273.
45. Bushuev, V.M., Sinani, I.L., Butuzov, S.E., (2012), “Prospects for the use of the siliconizing process in the manufacture of large-sized sealed structures from silicon carbide materials”, *Izvestiyavysshihuchebnyhzavedenij. Himiyaihimicheskayatekhnologiya*, vol. 55, no. 6, pp. 63–66.
46. Bushuev, V. M., Lunegov, S. G., Bushuev, M. V., (2015), “Development of a combined method of siliconizing large-sized C/C composite items, based on an alternative liquid-phase method and the use of the process of capillary condensation of silicon vapors”, *Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Aerokosmicheskaya tekhnika*, vol. 40, pp. 44–63.
47. Bushuev, V.M., Bushuev, M.V., Mertvishchev, D.S., Butuzov, S.E., (2013), *Sposobizgotovleniyaizdelijizuglerodkarbidokremnievogomateriala* [Method of manufacturing products from carbon-silicon carbide material], Perm, RU, Patent № 2494998 C2.

References

1. Buckley, J (1988), “Carbon-Carbon Overview”, *American Ceramic Society*, vol. 67, no. 2, pp. 364–368.
2. Medford, J.E (1975), “Prediction of oxidation performance of reinforced carbon-carbon material for space shuttle leading edges”, *American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc*, vol. 75, no. 75(730).
3. Manocha, L.M, (2003) “High performance carbon-carbon composites”, *Sadhana*, vol. 28, no. 1-2, pp. 349–358.
4. Rubin, L., (1993) “Applications of Carbon-Carbon”, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Special Issue, pp. 267–278.
5. Edie, D.D and Diefendorf, R.J, (1993) “Carbon Fiber Manufacturing”, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Special Issue, pp. 19–37.
6. Stroud C.W, Rummler D.R, (1980), “Mass loss of a TEOS-coated, reinforced carbon-carbon composite subjected to a simulated shuttle entry environment”, *NASA Technical Memorandum 81799*.
7. McKee, D.W, (1986), “Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance”, *Carbon*, vol. 24, no. 6, pp. 737–741.
8. McKee, D.W, (1987), “Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites”, *Carbon*, vol. 25, no. 4, pp. 551–557.

9. Sheehan, J.E, (1993), “High-Temperature Coatings on Carbon Fibers and Carbon-Carbon Composites”, *Carbon–Carbon Materials and Composites*, Special Issue, pp. 223–266.
10. Fu, Q, Li, H, Shi, X, Li, K, Sun, G, (2005), “Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation”, *Scripta Materialia*, vol. 52, no. 9, pp. 923–927.
11. Bezzi, F, (2019), “SiC/MoSi₂ based coatings for Cf/C composites by two step pack cementation”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, no. 1, pp. 79–84.
12. Portnova, E.N, Poilov, V.Z, Zhakova, O.V, Dokuchaev, A.G, Kajsina, T.V, (2018), “Silicon Carbide High Temperature Ceramic Coatings”, *Aktual'nyeproblemyporoshkovogomaterialovedeniya*, pp. 336–339.
13. Samsonov G.V and Epik A.P, *Tugoplavkiyepokrytiya* [Refractory Coatings], 2nd ed., Metallurgiya, Moscow, Russia.
14. Lyahovich L.S, *Mnogokomponentnyedifuzionnyepokrytiya* [Multi-Component Diffusion Coatings], NaukaiTekhnika, Minsk, Belarus.
15. Filonenko B.A, *Kompleksnyedifuzionnyepokrytiya* [Complex Diffusion Coatings], Mashinostroenie, Moscow, Russia.
16. Ghoshtagore R.N and Coble R.L, (1966), “Self-Diffusion in Silicon Carbide”, *Physical Review*, vol. 143, no. 2, pp. 623–626.
17. Hong, J.D, Davis, R.F, Newbury, D.E, (1981), “Self-diffusion of silicon-30 in α -SiC single crystals”, *Journal of Materials Science*, vol. 16, no. 9, pp. 2485–2494.
18. Hon, M.H, Davis, R.F, Newbury, D.E, (1980), “Self-diffusion of silicon-30 in polycrystalline β -SiC”, *Journal of Materials Science*, vol. 15, no. 8, pp. 2073–2080.
19. Rüschemschmidt, K, Bracht, H, Stolwijk, N.A, Laube, M, Pensl, G, Brandes, R, (2004), “Self-diffusion in isotopically enriched silicon carbide and its correlation with dopant diffusion”, *J. Appl. Phys*, vol. 96, no. 3, pp. 1458–1463.
20. Choy, K.L, (2003), “Chemical vapour deposition of coatings”, *Progress in Materials Science*, vol. 48, no. 2, pp. 57–170.
21. Piquero, T, Vincent, H, Vincent, C, Bouix, J, (1995), “Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers”, *Carbon*, vol. 33, no. 4, pp. 455–467.
22. Verdon, C, Szwedek, O, Jacques, S, Allemand, A, Le Petitcorps, Y, (2013), “Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 230, pp. 124–129.
23. Wang, Y, Zhou, B, Wang, Z, (1995), “Oxidation protection of carbon fibers by coatings”, *Carbon*, vol. 33, no. 4, pp. 427–433.
24. Hatta, H., Aoki, T., Kogo, Y., & Yarii, T. (1999). “High-temperature oxidation behavior of SiC-coated carbon fiber-reinforced carbon matrix composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, no. 4, pp. 515–520.
25. Rogers, D.C., Shufold, D.M., Mueller, J.I., (1975), “Formation mechanism of silicon carbide coating for a reinforced carbon-carbon composite”, *Materials Review*, vol. 7, pp. 319–336.
26. Rogers, D.C., Shufold, D.M., Scott, R.O., (1976), “Material development aspects of an oxidation protection system for a reinforced carbon-carbon composite – for Space Shuttle leading edges”, *Bicentennial of Materials*, vol. 8, pp. 308–337.
27. Morimoto, T, Ogura, Y, Kondo, M, Ueda, T, (1995), “Multilayer coating for C-C composites”, *Carbon*, vol. 33, no. 4, pp. 351–357.
28. Paccaud, O. and Derre, A, (2000), “Silicon Carbide Coating by Reactive Pack Cementation. Part I: Silicon Carbide/Silica Interaction”,

- Chem. Var. Deposition*, vol. 6, no. 1, pp. 33–40.
29. Passcaud, O. and Derre, A. (2000), “Silicon Carbide Coating by Reactive Pack Cementation. Part II: Silicon Monoxide/Carbon Reaction”, *Chem. Var. Deposition*, vol. 6, no. 1, pp. 41–50.
30. Changcong Wang, Kezhi Li, Qinchuan He, CaixiaHuo, Xiaohong Shi. Oxidation and ablation resistant properties of pack-siliconized SiC protective coating for carbon/carbon composites // *Journal of Alloys and Compounds* 741 (2018) p. 937-950
31. Lee, Y.J and Joo, H.J, (2004), “Ablation characteristics of carbon fiber reinforced carbon (CFRC) composites in the presence of silicon carbide (SiC) coating”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 180, pp. 286–289.
32. Jian-Feng, H., Xie-Rong, Z., He-Jun, L., Xin-Bo, X., Ye-wei, F., (2004), “Influence of the preparation temperature on the phase, microstructure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites”, *Carbon*, vol. 42, no. 8-9, pp. 1517–1521.
33. Zhang, Y. L., Li, H. J., Fu, Q. G., Li, K. Z., Wei, J., Wang, P. Y., (2006), “AC/SiC gradient oxidation protective coating for carbon/carbon composites” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 6, pp. 3491–3495.
34. Kondo, M., Morimoto, T., Kohyama, A., Tsunakawa, H., (1993), “Microstructures of Carbons and C/C Composites SiC-Coated by Conversion Method”, *ICCM/9*, vol. 3, pp. 703–710.
35. Zhang, Y., Li, H., Qiang, X., Li, K., (2010), “Oxidation protective C/SiC/Si-SiC multilayer coating for carbon/carbon composites applying at 1873 K”, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 26, no. 12, pp. 1139–1142.
36. Wu, H., Li, H. J., Ma, C., Fu, Q. G., Wang, Y. J., Wei, J. F., Tao, J., (2010), “MoSi₂-based oxidation protective coatings for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 15, pp. 3267–3270.
37. Zhang, Y., Hu, Z., Ren, J., Li, H., Yang, B., Zhang, L., (2014), “Influence of preparation temperature on the oxidation resistance and mechanical properties of C/SiC coated C/C composites”, *Corrosion science*, vol. 86, pp. 337–342.
38. Zhou, Z., Sun, Z., Ge, Y., Peng, K., Ran, L., Yi, M., (2018), “Microstructure and ablation performance of SiC–ZrC coated C/C composites prepared by reactive melt infiltration”, *Ceramics International*, vol. 44, no. 7, pp. 8314–8321.
39. Yang, G., Wang, X., Huang, Z., (2018), “Microstructure and antioxidation performance of SiC-ZrO-MoSi₂/Ni coated carbon fiber produced by composite electroplating”, *Ceramics International*, vol. 44, no. 9, pp. 10834–10839.
40. Fan, S., Zhang, L., Xu, Y., Cheng, L., Lou, J., Zhang, J., Yu, L., (2007), “Microstructure and properties of 3D needle-punched carbon/silicon carbide brake materials”, *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 11-12, pp. 2390–2398.
41. Belenkov, E.A and Tyumencev, V.A, (1998), “Phase formation during the interaction of Si and Si-Me melts with a carbon surface”, *IzvestiyaChelyabinskogonauchnogo centra UrO RAN*, no. 1, pp. 21–24.
42. Wang, C., Li, K., He, Q., Huo, C., Shi, X. (2018), “Oxidation and ablation resistant properties of pack-siliconized Si-C protective coating for carbon/carbon composites” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 741, pp. 937–950.
43. Zhang, Y.-L., Li, H.-J., Fu, Q.-G., Li, K.-Z., Wei, J., Wang, P.-Y. (2006), “A C/SiC gradient oxidation protective coating for car-

- bon/carbon composites”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 3491–3495.
44. Bartuli, C., Valente, T., Tului, M., (2002), “Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂–SiC protective coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 155, no. 2–3, pp. 260–273.
45. Bushuev, V.M., Sinani, I.L., Butuzov, S.E., (2012), “Prospects for the use of the siliconizing process in the manufacture of large-sized sealed structures from silicon carbide materials”, *Izvestiyavysshihuchebnyhzavedenij. Himiyaihimicheskoyatekhnologiya*, vol. 55, no. 6, pp. 63–66.
46. Bushuev, V. M., Lunegov, S. G., Bushuev, M. V., (2015), “Development of a combined method of siliconizing large-sized C/C composite items, based on an alternative liquid-phase method and the use of the process of capillary condensation of silicon vapors”, *Vestnik-Permskogonacional'nogoissledovatel'skogopolitekhnicheskogouniversiteta. Aerokosmicheskayatekhnika*, vol. 40, pp. 44–63.
47. Bushuev, V.M., Bushuev, M.V., Mertvishchev, D.S., Butuzov, S.E., (2013), *Sposobizgotovleniyaizdelijuzuglerodkarbidokremnievogomateriala* [Method of manufacturing products from carbon-silicon carbide material], Perm, RU, Patent № 2494998 C2.

Об авторах

Надольский Дмитрий Сергеевич,
студент,
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
nadolskyd@yandex.ru

Докучаев Андрей Георгиевич,
начальник лаборатории,
Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов
614000, г. Пермь, ул. Новозыгинская, 57.
dokuchaev_ag@uniikm.ru

Медведева Наталья Александровна,
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
nata-kladova@yandex.ru

About the authors

Nadolskiy Dmitriy Sergeevich,
student,
Perm State University
15, Bukirevast., Perm, Russia, 614990
nadolskyd@yandex.ru

Dokuchaev Andrey Georgievich,
head of laboratory,
Ural Research Institute of Composite Materials
57, Novozvyaginskayast., Perm, Russia, 614000
dokuchaev_ag@uniikm.ru

Medvedeva Natalya Aleksandrovna
candidate of chemistry, docent
Perm State University
15, Bukirevast., Perm, Russia, 614990
nata-kladova@yandex.ru

Информация для цитирования:

Надольский Д.С., Докучаев А.Г., Медведева Н.А. Механизм формирования карбидокремниевое покрытие диффузионным методом в кремниевой засыпке на углерод-углеродных композиционных материалах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 4. С. 385–401. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-385-401.

Nadolskii D.S., Dokuchaev A.G., Medvedeva N.A. *Mekhanizm formirovaniia karbidokrem-nievogo pokrytiia diffuzionnym metodom v kremnievoi zasypke na ughlerod-uglerodnykh kom-pozitsionnykh materialakh* [Mechanism of formation of silicon carbide coating through the pack cementation process on carbon-carbon composite materials] // *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2020. Vol. 10. Issue 4. P. 385–401 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-4-385-401.

УДК 539.3+ 678.664

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-402-410

И.О. Осоргина^{1,2}, В.В. Шадрин^{1,2}

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет

²Институт механики сплошных сред УрО РАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОСТЕННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В работе подробно изучена растворная технология получения полиуретановых пленок на примере фазового поведения реагирующей системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель, где химически сшитую структуру получали за счет избытка изоцианатных групп по отношению к аминным. Полученные результаты применены к ПУ того же класса, но с композиционным отвердителем. На современном оборудовании проведены механические испытания образцов полиуретана одинакового состава, но различных методов изготовления.

Ключевые слова: полиуретан; растворная технология; механические испытания.

I.V. Osorgina^{1,2}, V.V. Shadrin^{1,2}

¹Perm State University

²Institute of Continuum Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE METHOD OF MANUFACTURING THIN WALLED POLYURETHANE PRODUCTS ON THEIR MECHANICAL CHARACTERISTICS

In this work, the solution technology of obtaining polyurethane films was studied in detail by the example of the phase behavior of the reacting system oligodiisocyanate - diamine - solvent, where the chemically crosslinked structure was obtained due to an excess of isocyanate groups in relation to amine. The results obtained were applied to PU of the same class, but with a composite hardener. Mechanical tests of polyurethane samples of the same composition, but different manufacturing methods were carried out on modern equipment.

Keywords: polyurethane; mortar technology; mechanical tests.

Полиуретаны (ПУ) – эластомерные материалы, содержащие в своем составе уретановые группы. Строение полиуретановых эластомеров характеризуется наличием чередующихся блоков с низкой температурой стеклования, называемых гибкими блоками, и высокополярных, сравнительно жестких блоков, а их свойства существенно отличаются в зависимости от молекулярной структуры. На подвижность полиуретановой цепи влияют межмолекулярные взаимодействия, в основном определяющие эффективную плотность сшивки в таких эластомерах.

Наиболее распространенные методы изготовления изделий из ПУ – литье, прессование и экструзия. Это методы хорошо исследованы и широко применяются в промышленности. Проблемы возникают при изготовлении тонкопленочных изделий сложной формы – ни один из перечисленных методов для этого не пригоден, поэтому для таких изделий разработана технология формирования пленок, основанная на применении растворов линейных полимеров реагирующих систем, одной из которых является система олигодиизоцианат – диамин, позволяющая получать полимер химически сшитого строения с повышенной прочностью и износостойкостью.

Цель работы – изучение растворной технологии получения полиуретановых пленок на примере фазового поведения реагирующей системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель. Полученные результаты планируется применить к полиуретанам с композиционным отвердителем.

Растворная технология изготовления

Подробно растворная технология получения таких пленок изучена и описана в работе

[1] на примере фазового поведения реагирующей системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель. Олигодиизоцианат синтезировали на основе полиэфиргликоля (сополимера тетрагидрофурана с пропиленоксидом) и 2,4-толуилендиизоцианата (диамет-Х, куралон, мока). В качестве диамина применяли 3,3-дихлор-4,4-диаминодифенилметан, в качестве растворителя использовали эфиры и кетоны.

Химически сшитую структуру получали за счет избытка изоцианатных групп по отношению к аминным. Плотность химической и физической сеток определяли методом Клаффа–Глэдинга. Механические испытания проводили по ГОСТ 14236-81 при скорости растяжения 200 мм/мин.

Оценка свойств пленок [2], полученных на основе реагирующей системы олигодиизоцианат – диамин с применением растворителя, например этилацетата (ЭА), показала, что напряжение при разрыве может значительно изменяться в зависимости от начальных параметров раствора, условий формирования полимера, толщины слоя (рис. 1). Причем, при синтезе в оптимальных условиях прочность полимера может иметь существенно (в 2–3 раза) большую величину по сравнению с пленками, получаемыми без растворителя.

Проведен также сравнительный анализ структурных параметров (см. таблицу) и физико-механических свойств пленок (рис. 2), полученных на основе этой же системы из раствора полиуретана линейного строения в ДМФА, а также при использовании реагирующей системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель, где ПУ имел как линейную, так и химически сшитую структуру.

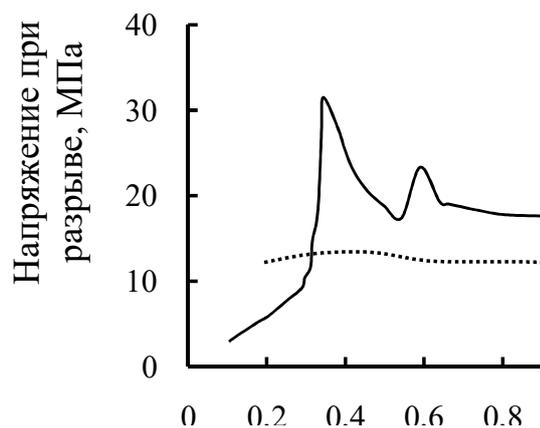


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения σ_p , (на нач. сечение), от толщины пленки ПУ на основе системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель: (1)– растворитель ЭА; (2) – без растворителя.

Основным фактором, оказывающим влияние на прочностные свойства пленок, является макроструктура, определяемая фазовым поведением реагирующей системы в присутствии и при удалении растворителя. Степень взаимодействия полимер – растворитель, фазовое поведение реагирующей системы при удалении

растворителя являются параметрами, влияющими на процессы структурообразования полимера. Путем установления связи начальных параметров реагирующей системы, состояния при достижении области фазового разделения, структурных и прочностных характеристик пленки получена возможность прогнозирования конечных свойств тонкослойного материала на основе ПУ толщиной 0,1–0,8 мм в зависимости от условий формирования [4]. Установлено [3], что напряжение при разрыве ПУ пленок, получаемых на основе реагирующей системы и растворителя (кривые 1 и 2), в 2–3 раза выше, чем для пленок аналогичного строения, полученных при использовании раствора ПУ в ДМФА (кривая 3). Причем, в пределах одной выбранной системы прочность не определяется наличием химических сшивок и изменением плотности водородных связей в доменах жестких блоков (см. таблицу), а зависит от размера и степени взаимосвязанности формируемых структурных элементов.

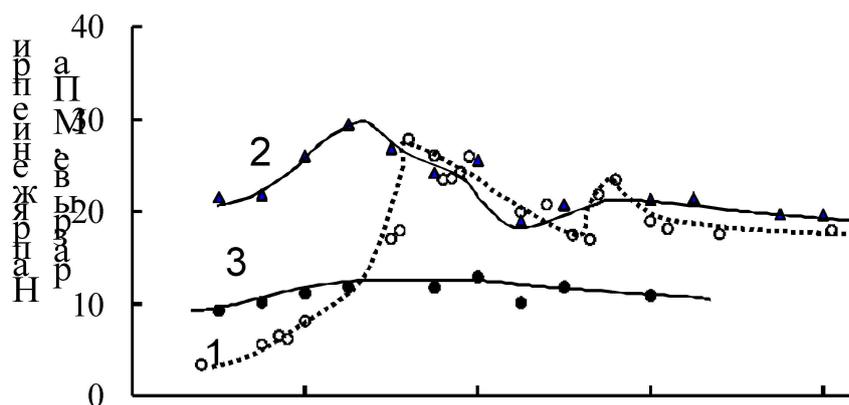


Рис. 2. Зависимость σ_p (на нач. сечение) от толщины пленки ПУ на основе системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель: (1)–реагирующая система-растворитель ЭА; химически сшитая структура; (2) – реагирующая система-растворитель ЭА; линейный полимер; (3) – раствор ПУ в ДМФА; линейный полимер.

Таблица 1

Свойства пленок ПУ на основе системы олигодиизоцианат – диамин

№	NCO/NH ₂	Растворитель	H, мм	N _d	N _x	σ _{max} (на начальн. сечение) МПа	σ _{max} (на истинн. сечение) МПа	σ ₁₀₀ МПа	ε _p , %	ε ₀ , %
1	1: 0,7 сшитый	ЭА	0,33	0,65	0,35	28	178	3,30	536	2,6
2	1:1 линейный	ЭА	0,25	0,78	0,05	29,5	224	2,36	660	11,3
3	1:1 линейный	ДМФА	0,4	1,25	0	13	123	3,83	850	28
4	1:0.7 сшитый	-	0,3	1,01	0,35	16,3	88	3,20	438	0,7

H – толщина слоя; N_d (кмоль/м³) – плотность сетки водородных связей в доменах жестких блоков; N_x (кмоль/м³) – плотность химической сетки связей; σ_{max} – максимальное разрушающее напряжение; σ₁₀₀ – напряжение при относительном удлинении на 100 %; ε_p – относительное удлинение при разрыве; ε₀ – относительное остаточное удлинение.

Предложена модель фазового поведения реагирующей системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель в условиях одновременного протекания химического взаимодействия и изменения содержания компонентов. С помощью модели изучено фазовое состояние системы, где использовали олигодиизоцианат на основе полиэфиргликоля (сополимера тетрагидрофурана и пропиленоксида) и 2,4-толуилендиизоцианата. В качестве диамина применяли 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан, в качестве растворителей – эфиры и кетоны.

Исследовано влияние величины конверсии (β_g) и концентрации ($[C_g]$) системы олигодиизоцианат – диамин – растворитель при достижении области фазового разделения на параметры физической и химической сеток, макроструктуру полиуретана и свойства пленки. Изучено влияние начальных условий на фазовое поведение рассматриваемой системы и свойства полимера.

Исследование выполнено при поддержке фонда Wissenschaftlich Technische Zusam-

menarbeit, Германия, проект RUS 00/218.

Применение растворной технологии к полиуретанам с композиционным отвердителем

На очередном этапе исследований полученные результаты применены к ПУ того же класса, но с композиционным отвердителем.

Для получения полиуретана с пониженной твердостью (ниже 70 единиц по Шору), но без падения других физико-механических характеристик необходимо введение в состав отвердителя полифункциональных компонентов, способных к образованию поперечных химических связей в полиуретане, например полиолов, содержащих более чем две гидроксильные группы в молекуле, обеспечивающего формирование бездефектной сетки. В качестве таких полиуретанов выбрана композиция полиуретановая ЭП СКУ ПТ-74 марки 2, 3, 4 и 5, где преполимер – форполимер уретановый ЭП СКУ ПТ-74 на основе простого полиэфира (Производитель: Mitsubishi Chemical Corporation) и толуилендиизоцианата (ТДИ) (Производитель: Bayer International C.A.).

Составы используемых композиций, различающиеся композиционным отвердителем, представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Состав полиуретановых композиций
ЭП СКУ ПТ-74**

№ композиции	Отвердители для системы
2	МОКА + полифурит 29.3%
3	МОКА + полифурит 61.6%
4	МОКА + полифурит 78.9%
5	МОКА (13.2%) + полифурит (84.7%) + ворапол (лапропол) RA640 (2.1%)

МОКА – 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан, Полифурит (ПТМЭГ1000Г) – поли(тетраметилэфира) гликоль с молекулярной массой 1000, этерифицированный до терефталата.

Ворапол RA640 – аналог лапромола – оксипропилированного этилендиамин-N,N'-тетраоксипропиленэтилендиамина с молекулярной массой 290 у.е. ("Лапрол-294").

Для изучения влияния метода получения полиуретана (литьевого или растворного) на механические характеристики были изготовлены специальные образцы толщиной 1,5–2 мм.

По литьевой технологии получены изделия следующим образом: разогретый и отвакуумированный до полного отсутствия влаги и воздуха фторполимер смешивают с расплавом отвердителя и снова вакуумируют. После этого смесь форполимера с отвердителем заливают в форму и отверждают при температуре 110°C. Время отверждения зависит от состава отвердителя и может составлять от одного до шести часов. После отверждения образец несколько часов выдерживают в термощкафу при той же температуре и неделю при комнатной температуре в темноте для стабилизации и достижения максимальных механических характеристик. Изделия, полученные по этой технологии, являются конструкционными.

Одновременно изготавливались образцы по растворной технологии.

Охлажденная ниже температуры кипения используемого растворителя смесь форполимера с отвердителем (смесь изготавливалась аналогично стандартной технологии) помещается в растворитель (ацетон, спирт, этилацетат и пр.) из расчета 30–70% смеси и 30–70% растворителя. Далее смесь выдерживается до гель-состояния и наносится на поверхность формы. После этого осуществляется выдержка в течение от 2 до 7 часов при комнатной температуре для испарения растворителя. Следует заметить, что отверждение полиуретана не успевает произойти до полного испарения растворителя. Процесс повторяется от одного до трех раз для достижения нужной толщины пленки. Для завершения процесса изготовления изделия форма с нанесенными слоями отверждается в термощкафу. Полученные по этой технологии тонкостенные оболочки являются более мягкими. Такие оболочки в момент выдержки на воздухе для испарения отвердителя оказываются очень чувствительными к влажности среды, поскольку медленное отверждение материала влагой из воздуха является альтернативным химическим процессом. Полиуретан, полученный по этой технологии, не является конструкционным материалом, но представляет интерес в качестве пленочного изделия сложной формы (в т.ч. в медицине) и как покрытие на жестком изделии.

Таким образом, общими для литьевой и растворной технологий являются следующие особенности:

- предварительное вакуумирование нагретого форполимера;

- нагревание отвердителя перед смешиванием с форполимером;
- вакуумирование смеси форполимер-отвердитель после смешивания;
- отверждение смеси в предварительно разогретой форме при температуре от 100 до 110°C.

Механические испытания

Испытания на одноосное растяжение до разрыва образца проводилась на четырехвекторном испытательном стенде Zwick/Roell, позволяющем задавать сложные траектории деформирования в двух взаимно перпендикулярных направлениях (независимо друг от друга). Его основные рабочие характеристики: максимальное усилие испытания 2,5 кН; погрешность измерения заданной нагрузки не более 0,25% для нагрузок от 10 Н и не более 1% для нагрузок от 2,5 Н; ход каждой траверсы до 400 мм (суммарный ход по каждой оси – 800 мм); скорость перемещения от 0,001 до 15000 мм/мин.

Были проведены следующие испытания образцов: испытание на растяжение до разрыва, циклическое деформирование с нарастающей амплитудой, двухосное циклическое деформирование сначала в одном направлении, потом в ортогональном направлении [5–7].

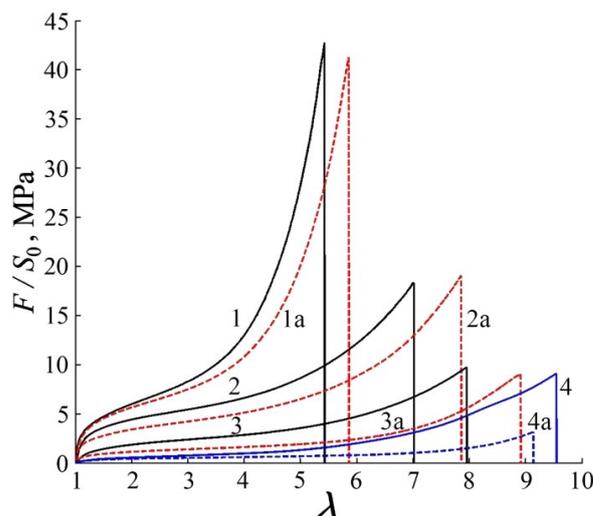


Рис. 3. Кривые растяжения полиуретанов:

- 1 — композиция 2 литьевая,
- 1a — композиция 2 растворная,
- 2 — композиция 3 литьевая,
- 2a — композиция 3 растворная,
- 3 — композиция 4 литьевая,
- 3a — композиция 4 растворная,
- 4 — композиция 5 литьевая,
- 4a — композиция 5 растворная

Из графика (рис. 3) видно, что во всех случаях полиуретан, изготовленный по стандартной технологии, является более жестким по сравнению с полиуретанами по растворной технологии изготовления. Вторая композиция полиуретана является самой жесткой и прочной, 3-я, 4-я и 5-я композиции по прочности располагаются по убывающей, а предельные удлинения увеличиваются. Это справедливо как для образцов, полученных по стандартной литевой технологии, так и при применении растворной технологии изготовления.

Ниже приводятся графики испытаний полиуретана различной композиции и технологии изготовления.

Циклические испытания с нарастающей амплитудой проводились со стандартными образцами по ISO 527-2-5A со скоростью 25 %/мин до четырехкратного удлинения.

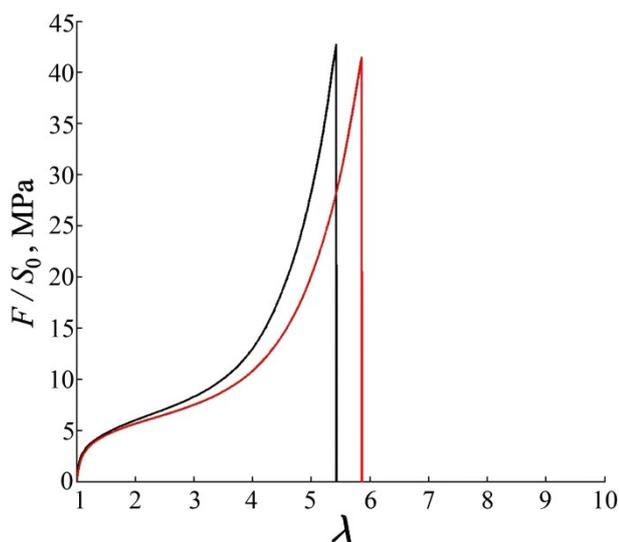


Рис. 4. Графики растяжения второй композиции полиуретана: черная – полиуретан по литьевой технологии изготовления, красная – по растворной технологии

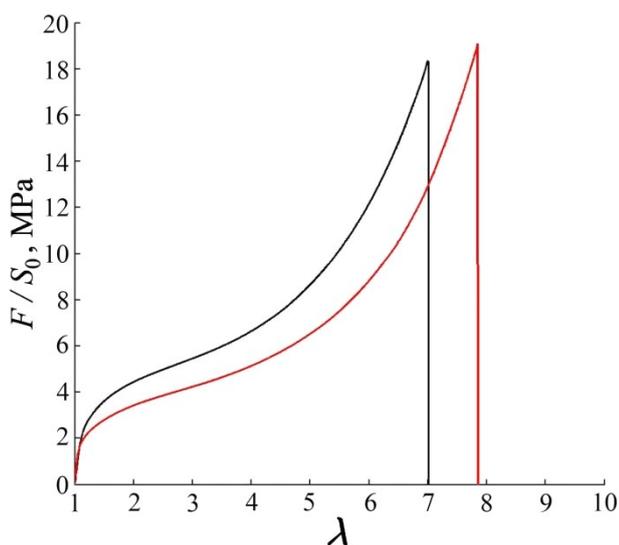


Рис. 5. Графики растяжения третьей композиции полиуретана: черная – полиуретан по литьевой технологии изготовления, красная – по растворной технологии изготовления

При растяжении в одном направлении в полиуретанах по обеим технологиям изготовления возникает наведенная анизотропия — материал размягчается в ортогональном ненагруженном направлении.

Здесь в растворной технологии большие остаточные удлинения, гораздо больше, чем в стандартном полиуретане.

Полиуретаны 5-й композиции по обеим технологиям изготовления технологии остаются изотропными при растяжении в разных направлениях.

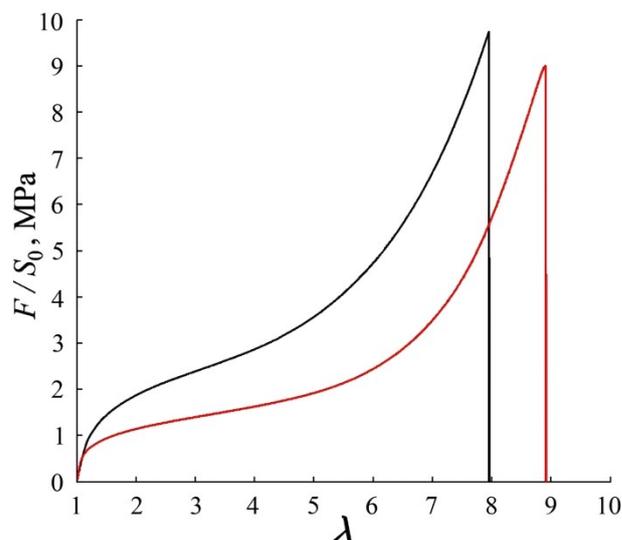


Рис. 6. Графики растяжения четвертой композиции полиуретана: черная – полиуретан по литьевой технологии изготовления, красная – по растворной технологии изготовления

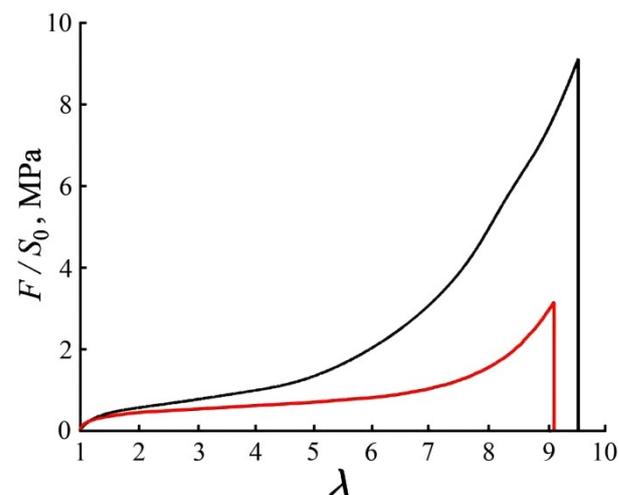


Рис. 7. Графики растяжения пятой композиции полиуретана: черная – полиуретан по литьевой технологии изготовления, красная – по растворной технологии изготовления

Полиуретаны 5-й композиции обладают минимальными разрывными напряжениями, чем полиуретаны 2-й, 3-й, 4-й композиции. Это нужно учитывать при изготовлении готовых изделий. По растворной технологии мож-

но изготавливать полиуретановые изделия и пленки сложной формы и наносить несколько слоев, увеличивающих толщину готового продукта. Невысокая жесткость и гибкость, и большие разрывные удлинения позволяют изготавливать человеческие протезы, например, сосудов или протезы молочной железы.

Проведенные исследования показали, что разработанная ранее растворная технология

изготовления полиуретановых изделий является универсальной и применима к полиуретанам с композиционным отвердителем. Механические испытания, проведенные на современном оборудовании, подтвердили, что во всех случаях полиуретан, изготовленный по стандартной технологии, является более жестким по сравнению с полиуретанами по растворной технологии изготовления.

Библиографический список

1. Романова В. А. Фазовое поведение реагирующей системы при синтезе пленок полиуретана в условиях удаления растворителя: дис...канд. хим. наук: 02.00.06 Пермь, 2005. 135 с.
2. Романова В.А., Бегисhev В.П., Кондюрин А.В. Формирование пленок из сегментированного полиуретана с применением растворителя // Седьмая международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2000»: тез. докладов. Москва, Пермь, Черноголовка. 2000.
3. Романова В.А., Бегисhev В.П. Влияние концентрации реакционной смеси в растворителе на параметры химической и физической сетки полиэфируретана // Труды международной научной конференции «Перспективы развития естественных наук в высшей школе». Пермь, 2001. С. 83.
4. Романова В.А., Толстиков А.Г., Бегисhev В.П. Зависимость свойств пленок из сегментированной полиуретанмочевины, получаемых с применением растворителя, от условий синтеза: // Синтез и модификация полимеров. М.: Химия, 2003. С. 225.
5. Rickaby S.R., Scott N.H. A cyclic stress softening model for the Mullins effect // International Journal of Solids and Structures. 2013. V. 50. P. 111–120.

6. Netzker C. Husnu D., Kaliske M. An andochronic plasticity formulation for filled rubber / International Journal of Solids and Structures. 2010. V. 47. P. 2371–2379.
7. Способ одноосного циклического испытания материала; пат. 2549841 Российская Федерация / Свистков А.Л., Шадрин В.В. Опубл. 27.04.2015

References

1. Romanova, V.A. (2005), Phase behavior of the reacting system in the synthesis of polyurethane films under conditions of solvent removal, Ph.D. Thesis, Perm, Russia.
2. Romanova, V.A., Begishev, V.P. and Kondyurin, A.V. (2000) “Formation of films from segmented polyurethane using a solvent”, *Seventh International Conference on Chemistry and Physicochemistry of Oligomers "Oligomers–2000"*, Moscow, Perm, Chernogolovka.
3. Romanova, V.A., Begishev, V.P. (2001) “Influence of the concentration of the reaction mixture in the solvent on the parameters of the chemical and physical network of polyether urethane”, *Proceedings of the international scientific conference "Prospects for the development of natural sciences in higher education"*, Perm, p. 83.
4. Romanova, V.A., Tolstikov, A.G. and Begishev, V.P. (2003) “Dependence of the properties of films from segmented polyure-

- thane urea obtained with the use of a solvent on the synthesis conditions”, *Synthesis and modification of polymers*, Chemistry, Moscow, p. 225.
5. Rickaby, S.R. and Scott, N.H. (2013), “A cyclic stress softening model for the Mullins effect”, *International Journal of Solids and Structures*, vol. 50, pp. 111–120.
6. Netzker, C. Husnu, D. and Kaliske, M. (2010), “An anochronic plasticity formulation for filled rubber”, *International Journal of Solids and Structures*, vol. 47, pp. 2371–2379.
7. Svistkov, A.L., Shadrin, V.V. (2015), *Method for uniaxial cyclic material testing*, RU, pat. 2549841.

Об авторах

Осоргина Ирина Викторовна,
инженер кафедры вычислительной и экспериментальной механики
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
Osorgina@psu.ru

Шадрин Владимир Васильевич,
инженер кафедры вычислительной и экспериментальной механики
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
shadrin@icmm.ru

About the authors

Osorgina Irina Viktorovna,
Engineer of the Department of Computational and Experimental Mechanics,
Perm State University
Bukireva St. 15, 614990, Perm
Osorgina@psu.ru

Shadrin Vladimir Vasilievich,
engineer of the Department of Computational and Experimental Mechanics,
Perm State University
Bukireva St. 15, 614990, Perm
shadrin@icmm.ru

Информация для цитирования:

Осоргина И.О., Шадрин В.В. Исследование влияния метода изготовления тонкостенных полиуретановых изделий на их механические характеристики // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 4. С. 402–410. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-402-410.

Osorgina I.O., Shadrin V.V. *Issledovanie vliianiia metoda izgotovleniia tonkostennykh poli-uretanovykh izdelii na ikh mekhanicheskie kharakteristiki* [Study of the influence of the method of manufacturing thin walled polyurethane products on their mechanical characteristics] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 4. P. 402–410 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-4-402-410.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ И ПРЕДОСТАВЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ СТАТЕЙ В ЖУРНАЛ «ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ ХИМИЯ»

В журнале «Вестник Пермского университета. Серия «Химия» печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Журнал публикует представленные в редакцию на русском и английском языках актуальные исследовательские работы, выполненные с применением современных методов, отвечающие профилю журнала, обладающие несомненной новизной, имеющие прикладное значение и теоретическое обоснование.

Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования, лицензионный договор, подписанный всеми авторами, список трех потенциальных рецензентов (Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, место работы, должность, электронная почта). Образец договора размещен на сайте press.psu.ru в разделе Вестник Пермского университета. Серия Химия – О нас – Отправка статей.

В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы, описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Заглавие статьи должно полностью отражать ее содержание. Статьи должны быть тщательно отредактированы. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки **Введение, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение/выводы**.

Статьи и сопроводительные документы представляются в редакцию в электронном виде через сайт журнала press.psu.ru, а также направляются на адрес редакции в печатном виде.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются!

ОФОРМЛЕНИЕ СТАТЬИ

Статья должна быть отпечатана на компьютере в текстовом редакторе MicrosoftWord версии 2007 или ниже. Формулы набираются в редакторе MicrosoftEquation версии 3.0 или ниже.

Размер страницы, используемый для написания статьи, – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см. Не допускается заполнения колонтитулов – они должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт.

Основной текст статьи набирается шрифтом TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – полуторный. Обязательно нужно поставить автоматическую расстановку переносов.

При оформлении статьи необходимо различать знаки дефис (-) и тире (–), знаки ноль (0) и букву О, английскую букву l (L) и единицу (1). Между числами ставится знак тире без отбивки (пробелов), напр.: 12–15.

В материалах должны использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), и относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать используемые программы. При названии соединений следует использовать терминологию ИЮПАК. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

Таблицы и рисунки подлежат нумерации в случае, если их больше 1. Названия таблиц набираются прямым полужирным шрифтом, названия рисунков – прямым светлым шрифтом, на один кегль меньше (10 пт).

В начале статьи слева курсивом набирается УДК, под индексом УДК полужирным шрифтом **И.О. Фамилия** авторов, следующей строкой – название организации (места работы), город, страна.

Заглавие статьи набирается прописными (большими) буквами полужирным шрифтом и форматировается по центру. Под этой информацией помещается аннотация статьи на русском языке, набранная светлым курсивом. После текста аннотации следует указать 4–6 ключевых слов (словосочетаний), характеризующих проблематику статьи (набрав их светлым прямым шрифтом).

Сразу после русского текста титульные данные на английском языке. Далее следует текст статьи.

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

УДК 542.8

Е.Н. Аликина, О.Ю. Александрова, П.М. Староверова, Э.С. Заплата

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО (III) – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследовано комплексобразование ионов железа (III) с салициловой кислотой и дифенилгуанидином в водно-органических растворах. Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения железа. Различными методами установлены соотношения компонентов в комплексных соединениях.

Ключевые слова: салициловая кислота; дифенилгуанидин; комплексные соединения железа (III); водно-органические растворы.

E.N. Alikina, O.Yu. Aleksandrova, P.M. Staroverova, E.S. Zaplatina

Perm State University, Perm, Russia

THE INVESTIGATION OF COMPLEXATION IN THE SYSTEM IRON (III) – SALICYLIC ACID – DIPHENYLGUANIDINE IN WATER-ACETONE AND WATER-ETHANOL SOLUTIONS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

The complexation of iron (III) with salicylic acid and diphenylguanidine in an aqueous-organic solutions was investigated. The optimal conditions for the spectrophotometric determination of iron were found. The ratio of components in complex compounds were defined by various methods.

Keywords: salicylic acid; diphenylguanidine; complex compounds of iron (III); aqueous-organic solutions.

ОФОРМЛЕНИЕ БИБЛИОГРАФИЧЕСКОГО СПИСКА

Библиографический список должен быть расположен в порядке цитирования. В тексте статей указание на источник, помещенный в библиографическом списке, осуществляется следующим образом: в квадратных скобках указываются номер источника из библиографического списка. Например: [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

Источники в библиографическом списке оформляются в соответствии с ГОСТом Р 7.0.5–2008.

Примеры:

1. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1972. С. 52.

2. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A. et al.* Organic Analysis. New York, 1953. Vol. 1. P. 127.
3. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.
4. *Неводные растворители* / под ред. Т. Ваддингтона. М.: Химия, 1971. 369 с.
5. Стрижов Н.К., Тюрина Л.В. Экстракция металлов// Журнал органической химии. 1980. Т. 50, вып. 5. С. 1143–1147.

Сразу после библиографического списка размещается переводной пристатейный список литературы (**References**), оформленный в соответствии со стандартом Harvard (образец доступен на сайте ПГНИУ www.psu.ru в разделе Наука – Научные журналы – Методические материалы).

Пример:

References

1. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2015), "Perm Liquid Extraction School: Formation and Development, *Bulletin of Perm Science Centre*, no. 3, pp. 51–60. (In Russ.).
2. *Diantipirilmethan i ego gomologi kak analiticheskie reagenty. Uchenye zapiski Permskogo universiteta* [Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents. The researchers note. № 324]. (1974) Perm, SU. (In Russ.)
3. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova S.A. (2015), "Phase and extraction equilibrium in aqueous systems with stratified proteolytic interaction", *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 70, no. 6. pp. 563–576. (In Russ.).
4. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Gel Extraction by surfactants", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).

После библиографических списков размещаются сведения об авторах статьи, содержащие следующие данные: Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, адрес, контактные телефон и(или) адрес электронной почты на русском и английском языках.

Пример:

Об авторах

Аликина Екатерина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
alikina-en@yandex.ru

About the authors

Alikina Ekaterina Nikolaevna,
Candidate of Chemistry, Associate Professor of the
Department of Analytical Chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
alikina-en@yandex.ru

Александрова Ольга Юрьевна,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Aleksandrova Ol'ga Jur'evna,
Student
Perm State University.
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 10 (2020)

Выпуск 4

Редактор *Е.В. Шумилова*

Корректор *В.Е. Пирожкова*

Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*

Онлайн-редакция *Н.С. Кистанова*

Дизайн обложки *И.В. Машевская*

Адрес учредителя и издателя:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15

Адрес редакции:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15,
Химический факультет
Тел. +7 (342) 239-65-19;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать 23.12.2020. Выход в свет 30.12.2020

Формат 60x84¹/₈. Усл. печ. л. 9,3. Тираж 500 экз. Заказ 146



Издательский центр

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Подписной индекс журнала в каталоге «Пресса России» 41026

Распространяется бесплатно и по подписке