

9 - Физическая химия, химическая физика

Билокова Мария Романовна, 3 курс
Екатеринбург, Уральский федеральный университет, департамент фундаментальной и прикладной физики
Поверхностное натяжение изобутана и определение состава смеси изобутан-водород
Андбаева Валентина Николаевна, к.ф.-м.н.
e-mail: bilukovamaria@gmail.com стр. 150

Жуйков Данил Андреевич, 3 курс
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт фундаментальной биологии и биотехнологий
Повышение эффективности метода «мокрого» сжигания органических отходов в перексиде водорода с использованием электрического тока
Трифонов Сергей Викторович, к.б.н.
e-mail: zdanil748@gmail.com стр. 151

Лебедев Михаил Сергеевич, с.н.с.
Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Физико-химические основы и примеры практического применения технологии атомно слоевого осаждения
e-mail: lebedev@niic.nsc.ru стр. 152

Самойлова Мария Алексеевна, м.н.с.
Екатеринбург, Институт металлургии УрО РАН, отдел материаловедения
Вязкость щёлочноборатных расплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава
Хохряков Александр Александрович, д.х.н.
e-mail: mari.makarenko.1993@mail.ru стр. 153

Чечина Мария Сергеевна, 2 курс
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический
Влияние давления на электрические характеристики органических пленок
Шпанько Светлана Павловна, к.х.н.
e-mail: mchechina@sfedu.ru стр. 155

Чечина Мария Сергеевна, 2 курс
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический
Релаксационная поляризация в органических пленках
Сидоренко Евгений Никифорович, к.ф.-м.н.
e-mail: mchechina@sfedu.ru стр. 154

Швец Анатолий Сергеевич, аспирант 3 года обучения
Томск, Томский политехнический университет, инженерная школа энергетики
Влияние площади поверхности и структуры слоя биомассы на характеристики микроволнового пиролиза
Стрижак Павел Александрович, д.ф.-м.н.
e-mail: ass74.shvets@yandex.ru стр. 157

Ширяева Анастасия Андреевна, магистрант 2 года обучения
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический
Кристаллическое строение комплексов Cu(II) и Co(II) с $n\text{-}\{2\text{-}[(\text{e})\text{-}(4\text{-циклогексилфенил})\text{иминометил}]\text{фенил}\}\text{-}4\text{-метилбензен-1-сульфонамидом}$
Власенко В.Г., д.ф.-м.н.
e-mail: anastasia.shiryeva00@mail.ru стр. 159

Поверхностное натяжение изобутана и определение состава смеси изобутан-водород

Билукова Мария Романовна

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

Андбаева Валентина Николаевна

bilukovamaria@gmail.com

Поверхностное натяжение является ключевым фактором в поверхностных явлениях, которое может быть определено по экспериментальным данным капиллярной постоянной a^2 и разности ортобарических плотностей жидкой и паровой фаз $\Delta\rho$ [1]:

$$\sigma = 0,5ga^2\Delta\rho \quad (1)$$

Здесь g – ускорение свободного падения в месте проведения эксперимента. Как видно из уравнения (1) для определения поверхностного натяжения необходимо знать плотности жидкой и паровой фаз исследуемой системы (т.е. знать концентрацию компонентов смеси).

Перспективным, но пока еще широко не распространенным видом бинарного топлива, является смесь углеводород–водород, сжигание которой позволяет снизить выбросы углекислого газа и других продуктов горения в атмосферу. В данной работе приводятся результаты определения концентрации жидкой и паровой фаз раствора изобутан–водород. В виду отсутствия уравнения состояния исследуемой системы, концентрация водорода в изобутане определялась по равновесному значению давления, используя экспериментальные данные на линии фазового равновесия раствора изобутан–водород [2]. Для определения концентрации водорода в жидкой фазе раствора эти данные аппроксимированы уравнением вида:

$$x_L = A(T) \cdot (p - p_{s0}), \quad (2)$$

где p_{s0} – давление насыщения изобутана [3]. Функция $A(T)$ представлена в виде:

$$A(T) = \sum_{i=0}^3 \alpha_i \tau^i \quad (3)$$

Здесь $\tau = T/T_c$, $T_c = 407.81$ К – температура в критической точке изобутана [3], коэффициенты найдены с помощью метода наименьших квадратов: $\alpha_0 = -121.465$ моль %/МПа, $\alpha_1 = 455.2518$ моль %/МПа, $\alpha_2 = -566.3878$ моль %/МПа, $\alpha_3 = 235.6771$ моль %/МПа. Уравнение (2) описывает экспериментальные данные работы [2] с погрешностью, не превышающей погрешность эксперимента.

Концентрация в газовой фазе раствора определялась, через константу равновесия: $x_V = K \cdot x_L$. Значения K взяты из работы [2].

Работа выполнена в Институте теплофизики Уральского отделения Российской академии наук.

Список публикаций:

[1] Байдаков В. Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей // Екатеринбург: УИФ «Наука». 1994. 374 с.

[2] Dean M. R., Tooke J. W. Vapor-liquid equilibria in three hydrogen-paraffin systems // *Ind. Eng. Chem.* 1946. V. 38. P. 389-393.

[3] Bücker D., Wagner W. Reference equations of state for the thermodynamic properties of fluid phase n-butane and isobutane // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2006. V. 35. P. 929-1019.

Повышение эффективности метода «мокрого» сжигания органических отходов в перексиде водорода с использованием электрического тока

Жуйков Данил Андреевич¹

¹Сибирский федеральный университет

²Институт биофизики СО РАН

Трифонов Сергей Викторович^{1,2}, к.б.н.

zdani1748@gmail.com

Физико-химические методы утилизации отходов органической природы имеют целый ряд преимуществ перед биологическими методами, одни из которых это малое время переработки продуктов обмена, а также простота регулирования процесса. В основе метода «мокрого» сжигания экзометаболитов человека в водной среде пероксида водорода под действием электрического тока лежит тот факт, что молекула H_2O_2 представляет собой диполь, который при наложении на него переменного магнитного поля начинает колебаться в пространстве и активироваться. Данный метод позволяет избавиться от необходимости использовать повышенные температуры и отличные от атмосферного давления показатели. Эти факты обуславливают преимущество метода «мокрого» сжигания перед такими физико-химическими методами как суперкритические водное окисление и процесс Зимпро [1,2]. Возможность эффективного использования продуктов минерализации метаболитов методом «мокрого» сжигания представлены в многолетних исследованиях [3]. Получаемый в итоге газ и минеральный раствор не оказывают токсического действия на растения и могут быть вовлечены в круговоротные массообменные процессы. [4].

Процесс минерализации экзометаболитов в методе «мокрого» сжигания протекает до полного распада молекул пероксида водорода. Окисление экзометаболитов человека длится около 3 ч. Длительность данного процесса можно обусловить тем, что при минерализации могут образовываться соединения, которые могут оказывать ингибирующие или стабилизирующие действие на молекулы пероксида водорода. Ингибирование процесса окисления органических соединений может осуществляться ненасыщенными мономерами и другими акцепторами свободных радикалов в растворе. Стабилизаторами же, могут выступать как органические соединения, так и металлы. Поиск способа сокращения времени процесса с помощью подаваемого активирующего электрического тока представляет практический и научный интерес.

Целью нашей работы было определение влияния частоты и формы активирующего электрического тока на изменение параметров процесса минерализации, таких как: время сжигания, затраченная энергия.

Объектом исследования служил раствор экзометаболитов человека и пероксид водорода. Были проведены сжигания данных растворов с различными параметрами частоты и формы электрического тока, а именно: а) 50 Гц., синусоида; б) 35 Гц., меандр.

Для осуществления процесса минерализации два типа метаболитов человека (плотные и жидкие отходы) смешивали друг с другом в соотношении, согласно данным [5]: 1г. плотных отходов на 10 мл. урины. К полученной массе добавляли пероксид водорода (33%) в соотношении: 4 мл. на 1 г. плотных отходов, 0,5 мл. на 1 мл. урины. Далее через полученную смесь пропускали электрический ток с изменяемым в процессе напряжением. Данный процесс можно разделить на три стадии: 1) Стадия разгона, здесь происходит разогрев заправленной в реактор смеси, при напряжении в электрической цепи равном 150 вольт. 2) Рабочая стадия, является основной во всем процессе минерализации, с напряжением 70 вольт. 3) Стадия дожига, на ней происходит разложение оставшейся в смеси перекиси водорода, при напряжении 100 вольт. Разделение процесса сжигания на данные этапы необходимо для того, чтобы мы могли отследить изменения времени сжигания на том или ином этапе, и увидеть направление дальнейшей работы.

В результате проведения сжиганий экзометаболитов человека при разной частоте и форме тока было выявлено, что совокупное время сжигания, при частоте электрического тока равном 35 Гц, сокращается в 1,17 раз, что касается рабочей (основной) стадии, то ее время сократилось в 1,5 раза.

	50 Гц., синусоида, ч.	35 Гц., меандр, ч.
Стадия разгона	0,23	0,23
Рабочая стадия	2,56	1,7
Стадия дожига	1,7	1,92
Общее среднее	4,49 ± 0,68	3,85 ± 0,53

Говоря об энергопотреблении, стоит отметить преимущество сжигания при 35 Гц., что объясняется уменьшенным временем протекания реакции.

	50 Гц., синусоида, кВт.	35 Гц., меандр, кВт.
ср. энергопотреб.	16,77 ± 2,99	14,19 ± 2,47

Таким образом, в ходе проделанной работы установлено, что частота и форма подаваемого электрического тока влияет на активацию перекиси водорода и, таким образом, влияет на продолжительность процесса минерализации, что может быть связано со структурой самой молекулы H₂O₂.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 0287-2021-0042).

Список публикаций:

- [1] Upadhye R. S., Wignarajah K., Wydeven T. // *Environ. Int.* 1993. Vol. 19 (4). P. 381-392.
 [2] Tsuga S., Tako Y., Endo M., Nishidate K., Fukuda S. // *Proc. of the Int. Symp. on Application of a Closed Experimental System to Modeling of 14C Transfer in the Environment. Rokkasho, Aomori, Japan, 2007.* pp. 119-126.
 [3] Tikhomirov A. A., Ushakova S. A., Manukovsky N. S., Lisovsky G. M., Kudenko Y. A., Kovalev V. S., Gribovskaya I. V., Tirrannen L. S., Zolotukhin I. G., Gros J. B., Lasseur Ch. // *Acta Astronautica.* 2003. Vol. 53. P. 249-257.
 [4] Tikhomirov A., Kudenko Yu., Trifonov S., Ushakova S. // *Adv. Space Res.* 2012. Vol. 49. P. 249-253.
 [5] С. В. Трифонов, Ю. А. Куденко, А. А. Тихомиров, В. В. Клевец Перспективы использования "мокрого" сжигания органических отходов в пероксиде водорода для замкнутых систем жизнеобеспечения. // *Химия в интересах устойчивого развития.* . №22. 2014. С. 203-208.

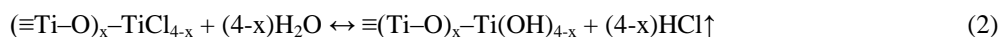
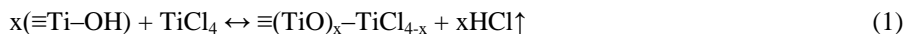
Физико-химические основы и примеры практического применения технологии атомно-слоевого осаждения

Лебедев Михаил Сергеевич

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

lebedev@niic.nsc.ru

На протяжении многих лет технологии химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) с непрерывной подачей реагентов позволяли успешно решать задачи получения тонкопленочных покрытий самого различного состава, толщины и функционального назначения. Но с определенного момента без преувеличения технологией мирового значения стал метод атомно-слоевого осаждения (АСО, ALD – atomic layer deposition). Задача воспроизводимого получения тонких и сверхтонких покрытий высокой степени конформности с прецизионным контролем их толщины и химического состава потребовала развития новых представлений о твердом веществе и химии его поверхности. Сутью нового метода явилась реализация на поверхности твердого тела химических реакций между подводимыми газообразными реагентами и функциональными группами подложки в условиях максимального удаления от равновесия. В частности, получение пленок диоксида титана, которое в ходе ХОГФ-процесса может быть представлено в брутто-виде как реакция гидролиза тетрахлорида титана TiCl₄ + 2H₂O → TiO₂ + 4HCl↑, при АСО реализуется как серия циклически чередующихся, разделенных во времени, самоограничивающихся поверхностных реакций:



где ≡ - это подложка.

Каждая реакция (1) и (2) называется полуциклом, а вместе они составляют полный реакционный цикл АСО. Повторение циклов заданное число раз приводит к формированию химически связанного с подложкой слоя высокой степени равномерности и конформности, с отсутствием пустот и относительно малым количеством дефектов. Контроль толщины происходит на молекулярном уровне, т.к. каждый реакционный цикл добавляет строго определенное количество материала на поверхность, называемое постоянной роста.

Возможности метода АСО и его преимущества по сравнению с другими методами привели с начала XXI в. к большому количеству научно-практических работ, связанных с поиском новых летучих реагентов, способов их синтеза и очистки, разработкой новых АСО-процессов и оборудования для их проведения и мониторинга. Исследуются механизмы поверхностных реакций, свойства получаемых покрытий и характеристики сложных наноструктур, изготавливаемых на их основе. Круг тонкопленочных материалов, полученных методом АСО, постоянно расширяется. Разрабатываются маршруты, обеспечивающие получение многокомпонентных материалов. Посредством АСО был реализован целый ряд практически важных задач

микроэлектроники. Можно отметить такие применения как “high-k”-диэлектрик в затворах КМОП-транзисторов, в устройствах динамической памяти с произвольным доступом (DRAM), flash-, резистивной и сегнетоэлектрической памяти. Разработаны варианты осаждения проводящих слоев для изготовления затворов, контактов и межсоединений (металлы, нитриды металлов). Применение метода АСО нашлось при изготовлении различных приложений микросистемной техники, солнечной энергетики, оптики, катализа, медицины, бытовых защитных и декоративных покрытий и др.

Нельзя также обойти вниманием развитие двух таких производных классического метода АСО как селективное АСО (area-selective ALD) и атомно-слоевое травление (ALEt – atomic layer etching). В первом случае используется отличие в скорости инициации поверхностных реакций на подложках различного типа, что позволяет уменьшить проблемы, связанные с последовательным совмещением масок на литографических операциях. Во втором случае попеременная подача соответствующих реагентов приводит не к росту, а к контролируемому удалению субмонослоя твердой фазы. Оба варианта тоже активно развиваются, используются, в том числе совместно и находят все большее практическое применение в технологиях конструирования наноструктур.

Вязкость щелочноборатных расплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава

Самойлова Мария Алексеевна

Рябов Валерий Васильевич

¹Институт металлургии УрО РАН

Хохряков Александр Александрович, д.х.н.

mari.makarenko.1993@mail.ru

Измерена вязкость бинарного расплава $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ вибрационным методом в интервале $T = 900-1600\text{K}$ и концентраций 0-38 мол.% оксида натрия и представлена на рис.1. Из рис. 1 удается выделить максимумы при 6,7; 15,4; 28 мол.% Na_2O , появление которых связано с изменением взаимодействия между надструктурными единицами расплава, формирующих структуру среднего порядка. [1]

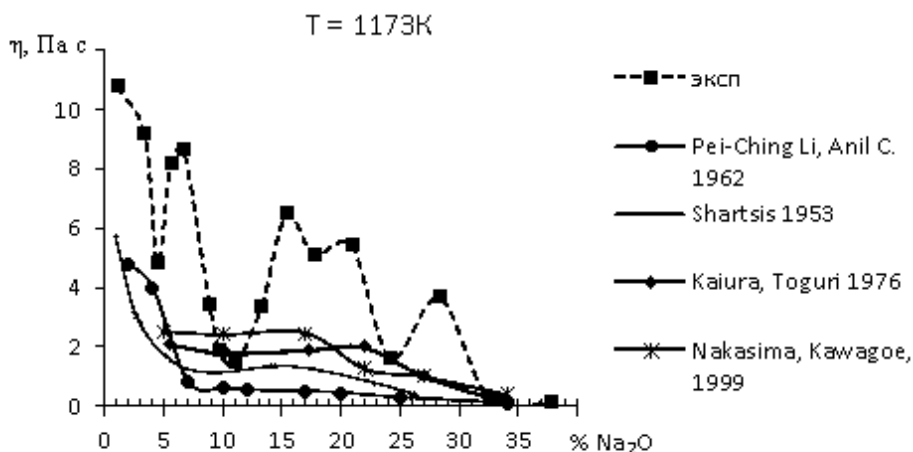


рис.1 Вязкость натриевоборатных расплавов от состава

Из рис.1 видно, что вязкость расплавов, измеренная вибрационным методом, сильно отличается от вязкости, измеренной методом вращающихся цилиндров. Это обусловлено разными напряжениями, действующими на расплав, что приводит к различным особенностям вязкого течения расплавов. Удобным параметром, характеризующим течение расплавов, под действием напряжения, является число Рейнольдса (Re).

Зависимость вязкости от числа Рейнольдса (Re) для разных методов показана на рис. 2 Из рис. видно, что с увеличением числа Рейнольдса, ламинарность вязкого течения расплавов нарушается. Это приводит к увеличению значений вязкости.

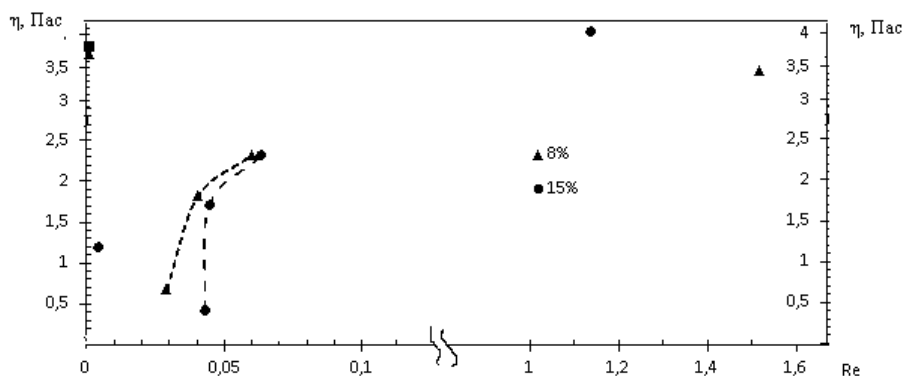


рис 2. Зависимость η (Па·с) от числа Рейнольдса (Re) для систем $xNa_2O-(100-x)B_2O_3$:
▲ 8, ● 15 мол.% Na_2O

Список публикаций:

[1]С. Ю. Мельчаков, А. А. Хохряков, М. А. Самойлова, В. В. Рябов, Д. А. // 2022. ФХС. Т.48. №3. С. 253-261.

Релаксационная поляризация в органических пленках

Чечина Мария Сергеевна

Южный федеральный университет

Сидоренко Евгений Никифорович, к.ф.-м.н.

mchchina@sfnu.ru

Органическая электроника – новая область науки, которая за последние десятилетия достигла огромных успехов. Органические материалы обладают уникальными свойствами, такими как высокая чувствительность, биосовместимость и гибкость. Уже широко применяются легкие, гибкие и относительно дешевые солнечные элементы. Разработаны печатные органические транзисторы, интегральные схемы и сенсоры на их основе, органические светоизлучающие диоды (OLED), которые широко используются в мобильных телефонах и телевизорах. В настоящее время ведутся разработки новых органических материалов и исследуются их физико-химические характеристики с целью создания новых более совершенных устройств.

В данной работе изучена релаксационная поляризация органических пленок двух типов, полученных на поверхности прокатной малоуглеродистой стали методом адсорбции различных видов органических соединений из 1М раствора H_2SO_4 . Пленки типа А получены при использовании в качестве органического ингибитора поверхностно-активное вещества (ПАВ) класса имидазола. Пленки типа В образованы при адсорбции органического ингибитора на основе производного гидробромида бензимидазола ПАВ·НВг. Концентрация ингибиторов выбрана равной 10^{-3} моль/л. Время формирования пленок 1 сутки.

Установлено, что при введении в раствор кислоты ингибитора В типа защитные свойства пленок возрастают в несколько раз по сравнению со свойствами пленок А типа. Действительные части комплексной электроемкости всех полученных пленок отрицательны, а их величины в значительной степени зависят от частоты, что типично для ранее исследованных аналогичных антикоррозионных пленок [1] (рис.1 а).

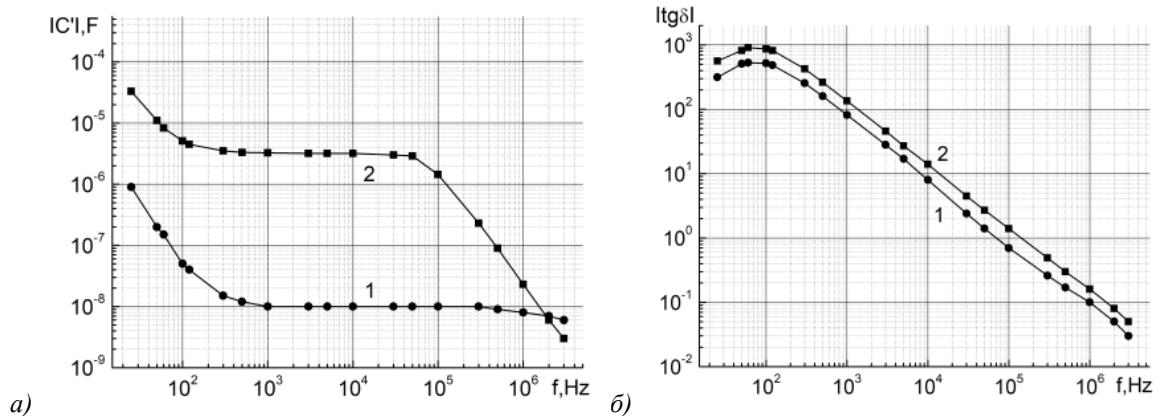


рис.1. Частотные зависимости модуля действительной части комплексной электроемкости (а) и модуля тангенса угла диэлектрических потерь (б) для пленок типа А (1) и типа В (2).

Известны несколько механизмов, объясняющих частотную зависимость и отрицательность электроемкости различных материалов. Для исследуемых органических пленок наиболее вероятной причиной может быть развитая релаксационная поляризация с инверсной напряженностью электрического поля [2]. Видно, что релаксационные процессы сильнее развиты в пленках типа В: с уменьшением частоты в диапазоне ($3 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^4$) Гц электроемкость пленок возрастает более чем на два порядка. Характерная особенность релаксационных процессов этого типа – это отсутствие максимума в частотной зависимости модуля тангенса угла диэлектрических потерь. Действительно, на рис 2б в указанном диапазоне частот наблюдается только монотонный рост $|\text{tg}\delta|$ с уменьшением частоты.

Для материалов с высокой проводимостью в значение $\text{tg}\delta$ существенный вклад вносит механизм сквозной электропроводности. Его присутствие в исследуемых пленках подтверждает наличие в частотных зависимостях $|\text{tg}\delta|$ максимума в области более низких частот (10^2 Гц) для пленок двух типов (рис.1б). Причем, большей сквозной электропроводностью обладают пленки А типа.

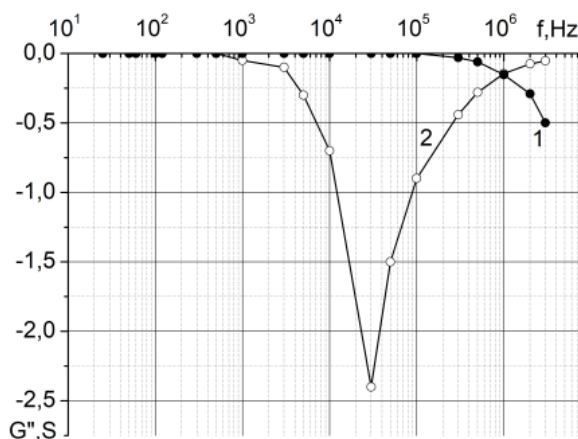


рис.2. Частотные зависимости мнимой части комплексной электропроводности (1) – пленок А типа и (2) – пленок В типа.

Еще одним признаком существования в пленках релаксационной поляризации с инверсной напряженностью электрического поля является наличие максимума в частотной зависимости мнимой части комплексной электропроводности. Наибольший максимум при более низких частотах наблюдается в зависимостях $G''(f)$ для пленок типа В (рис.2)

Таким образом, в ходе проведенного эксперимента установлено, что в пленках, состоящих из молекул органической соли ПАВ·НВг, которые обладают высокой степенью защиты стали от коррозии, сильно развиты процессы релаксационной поляризации с инверсной напряженностью электрического поля.

Список публикаций:

[1] Shpanko S.P., Sidorenko E.N., Kuznetsova L.E., Sosin E.A // Springer Proceedings in Physics. 2019. Vol. 224, P. 123-130

[2] Bogatin A.S., Sidorenko E. N., Shpanko S.P., Kovrigina S.A., Abdulvakhidov K.G., Nosatshev I.O.// Springer Proceedings in Materials. 2021. V. 10, pp. 223-232

Влияние давления на электрические характеристики органических пленок

Чечина Мария Сергеевна

Южный федеральный университет

Шпанько Светлана Павловна, к.х.н.

mchechina@sfedu.ru

Защита стальных изделий от коррозионного разрушения является актуальной задачей современного промышленного производства. Среди существующих способов защиты важную роль играет метод нанесения на поверхность стальных изделий пленок органических ингибиторов, модификация которых неорганическими компонентами значительно увеличивает ингибирующие свойства органических соединений.

Метод ингибирования отличается высокой эффективностью, универсальностью и экономической целесообразностью. Важное значение имеет длительность сохранения защитных свойств адсорбционных пленок ингибиторов, так как при эксплуатации конструкции подвергаются воздействию различных внешних факторов таких, как влажность, температура, давление.

Цель данной работы – исследовать влияние одноосного давления на электрические характеристики адсорбционных антикоррозионных органических пленок на поверхности стальных образцов.

Получены два типа пленок с ингибиторами различного вида. Для пленок первого типа в качестве ингибитора коррозии низколегированной стали в 1М растворе H_2SO_4 использовали органическое основание класса имидазола – ПАВ (ПАВ – поверхностное активное вещество), при получении пленок второго типа органическую соль - гидробромид бензимидазола ПАВ·HBr. Концентрация ингибиторов 10^{-3} моль/л. Время формирования пленок 1 сутки.

Установлено, что исследуемые соединения являются ингибиторами адсорбционного типа. Причем, степень экранирования θ_2 поверхности стали ингибитором второго типа вчетверо больше θ_1 . К количественным показателям ингибиторной защиты относятся так же коэффициент торможения коррозии K и степень защиты Z . Расчеты, выполненные по результатам эксперимента, показали, что K_2 больше K_1 в два раза, а степень защиты составляет, соответственно $Z_2 = 90\%$ и $Z_1 = 80\%$.

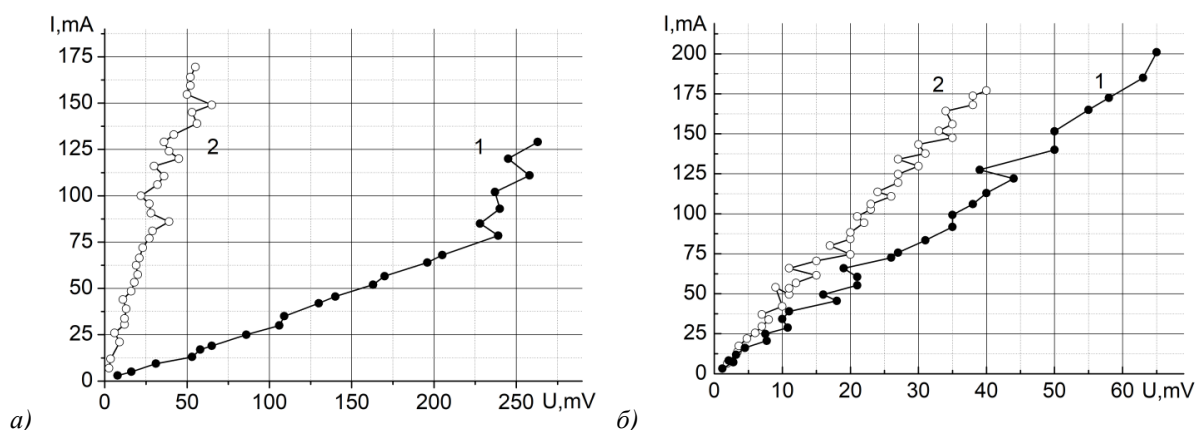


рис.1. Вольт-амперные характеристики пленок ПАВ (1-а) и ПАВ·HBr (1-б) при различных одноосных давлениях: 1 - 10^4 Па и 2 - $1,5 \cdot 10^5$ Па.

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) пленок показали (рис.1.), что зависимости $u=f(I)$ близки к линейным. Но на них наблюдаются многочисленные скачкообразные участки S-образного типа, свидетельствующие о наличии отрицательных дифференциальных сопротивлений. Известно, что такие ВАХ характерны для органических материалов с прыжковым механизмом переноса заряда [1]. Среднее значение статического сопротивления ($R_{ст}$) пленки первого типа с ростом давления от 10^4 Па до $1,5 \cdot 10^5$ Па уменьшается от 3 до 0,4 Ом, а $R_{ст}$ пленки второго типа менее чувствительно к давлению и уменьшается только на 65%.

Прыжковый тип проводимости обусловлен наличием ловушек в пленках, на которых могут сначала накапливаться, а затем освобождаться заряды, вызывая «микроразряды». Этот процесс сопровождается возникновением разности фаз между током и напряжением, что отражается на электроемкости пленок.

Действительно, все измеренные нами с помощью измерителя иммитанса Е7-30 значения электроемкостей пленок на разных частотах указывают на индуктивный характер импеданса. Давление существенно изменяет частотную зависимость емкости (рис.2). В низкочастотной области до частот 10^5 Гц емкость увеличивается, а в высокочастотной уменьшается.

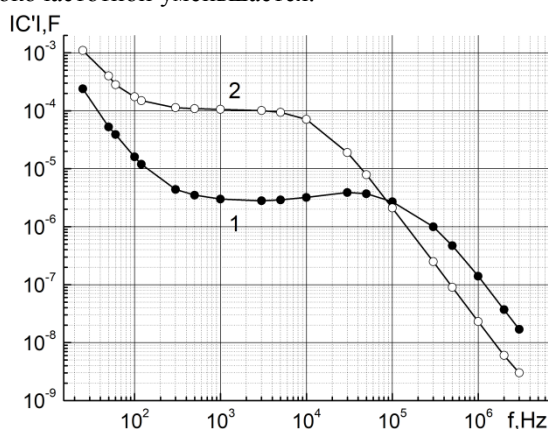


рис.2. Частотные зависимости модуля действительной части комплексной электроемкости пленок ПАВ при различных одноосных давлениях: 1 - 10^4 Па и 2 - $1,5 \cdot 10^5$ Па.

Пленки, полученные методом ингибирования не относятся к тонким [2] и имеют возможность деформироваться под действием давления.

Таким образом, более высокое значение статического сопротивления пленок 1 типа и более сильная зависимость их $R_{ст}$ от давления указывают на менее совершенные и вероятно более рыхлые пленки, существенно деформирующиеся при механическом напряжении, и хуже защищающее сталь от коррозии

Список публикаций:

[1] Шпанько С.П., Сидоренко Е.Н., Семенчев А.Ф., Лянгузов Н.В., Анисимова В.А.// *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т.53. №2. С.210-217.

[2] Sidorenko E. N., Shpanko S.P., Bunin M.A.// *Springer Proceedings in Materials*. 2023. V. 10, 1st ed. P. 232-240. ISBN978-3-031-21572-8

Влияние площади поверхности и структуры слоя биомассы на характеристики микроволнового пиролиза

Швец Анатолий Сергеевич

Няшина Галина Сергеевна, Виноградский Кирилл Владимирович

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Стрижак Павел Александрович

ass74@tpu.ru

Быстрый темп роста промышленности и технологий с каждым годом требует все большее количество энергии [1]. Согласно прогнозам развития мировой энергетики и энергетических технологий [2, 3] годовое потребление энергии к 2050 году составит 1000–1500 ЭДж энергии в год по сравнению с нынешними 500. В настоящее время более 85 % мирового потребления энергии обеспечивается за счет традиционных видов топлива [4]. Ограниченность запасов невозобновляемых ресурсов, а также изменение климата, вызванное выбросами парниковых газов, требуют перехода на более сложное био-возобновляемое сырье [5]. В связи с этим растущий интерес во всем мире вызывают возобновляемые источники энергии, такие как солнечная энергия, ветряная энергия, приливы, биомасса [1 - 6]. В то время, как первые три ресурса используются только для получения энергии, биомасса имеет более широкое применение и помимо получения энергии может использоваться также для производства химикатов и материалов [6].

В настоящее время мировое научное сообщество уделяет много внимания различным направлениям в изучении микроволнового и термохимического пиролизом: влияние характеристик топлива (размер частиц, расположение в тигле, плотность слоя, влажность) [7 - 9], характеристик нагрева (мощность, температура) [9-11], способов предварительной обработки топлива [7], совместного сжигания биомассы с другими видами отходов и топлива [12] на эффективность пиролиза, выход и распределение продуктов (твердых, жидких и газообразных), их состав, выбросы. Перечисленные выше исследования в области микроволнового пиролиза иллюстрируют активное развитие данного направления. При этом сам процесс пиролиза, его характеристики, разработка оптимальных методик проведения исследований пиролиза биомассы, направленных на увеличение выхода продуктов (в частности, генераторного газа), продолжают требовать более глубокого изучения. Цель настоящего исследования состояла в изучении влияния площади поверхности и структуры слоя биомассы, расположения и дисперсности на характеристики микроволнового пиролиза.

В экспериментах с варьированием расположения биомассы в тигле, согласно полученным данным, установлено, что средние концентрации СО при распределении образца на половине тигля увеличиваются почти в 2 раза по сравнению с распределением по краям тигля, и в 1.5 раза по сравнению с распределением образца по всей поверхности тигля. Расположение топлива на половине тигля позволило биомассе прореагировать полностью, о чем говорит наименьший оставшийся зольный остаток 3.4 % по сравнению с расположением биомассы по краям – 4.2 % и по всей поверхности – 4.5 %. Причиной отличия концентрации газов можно считать площадь контакта биомассы с поверхностью тигля. При расположении образца по краям фрагментами биомасса прогревается отдельными элементами, получая тепловую энергию от микроволнового излучения и стенок тигля. Первыми начинают прогреваться фрагменты расположенные со стороны магнетрона, далее – остальные. Топливо прогорает не равномерно в связи с отсутствием теплообмена между частицами биомассы и имеет минимальные значения концентраций СО, СО₂, NO и СН₄. При расположении образца биомассы по всей поверхности тигля, концентрации СО₂ и Н₂ являются максимальными. Топливо получает тепловую энергию от микроволнового излучения, стенок тигля, а также происходит передача тепла между частицами биомассы. Образец как и во всех случаях начинает прогорать со стороны магнетрона. Топливо прореагировало не полностью, что связано с тем, что большая поверхность требует большего количества входящей энергии и равномерного нагрева.

Установлено, что создание на поверхности биомассы искусственных пор позволяет увеличить выход монооксида углерода на 18 и 32 % по сравнению с искусственными каналами и ровным слоем, соответственно. При этом выход H_2 больше на 33 % по сравнению с ровным слоем, и на 3 % меньше по сравнению с искусственными каналами. Выход CO_2 увеличился на 23 %, выделение CH_4 больше в 2 раза по сравнению с ровным слоем. Увеличение концентрации H_2 , CO , CO_2 при создании пор может свидетельствовать о том, что слой реагировал лучше, пиролиз протекал интенсивнее. О чем говорит наименьший зольный остаток 1.6 % по сравнению с ровным слоем 3.5 %. Выделение концентраций газов в экспериментах с измененной структурой биомассы в 2 раза меньше по сравнению с ровной поверхностью. Создание большого количества отверстий на поверхности облегчает диффузию пиролизующего агента в слой навески, что интенсифицирует процессы разложения и выделение газообразных продуктов пиролиза.

Установлено, что пиролиз более мелких по размеру частиц пиролиз более мелких по размеру частиц (140 и 250 мкм) характеризуется более высокими концентрациями CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2S , SO_2 , NO по сравнению с пиролизом частиц размером 2000 мкм. Выход CO при пиролизе опилок с размерами частиц 140 мкм увеличился на 42 и 11 % по сравнению с опилками размером 250 и 2000 мкм, соответственно. Аналогичное сравнение проведено для других газов: выход CO_2 уменьшился на 15 и 1.5 %, выход CH_4 увеличился на 30 и 60 %, выход H_2 увеличился на 1.5 и 43 %. Если брать во внимание максимальные значения выхода компонентов генераторного газа, то можно сказать, что выход CH_4 и H_2 для размера частиц 140 мкм увеличился в 3 и 1.5 раза, соответственно, по сравнению с выходом данных газов для частиц размером 2000 мкм. Для размера 250 мкм зарегистрированы минимальные значения CO и NO 10.2% и 0.08 ppm соответственно. Анализируя количество зольного остатка, можно утверждать, что при пиролизе частиц более мелкого размера уменьшается количество твердого остатка, при этом количество газа должно возрастать.

Меньший размер частиц имеет большую площадь контакта, что приводит к более высоким скоростям химических реакций. При более крупном размере частицы увеличивается градиент температуры внутри нее. В один и тот же момент времени внутри частицы температура ниже, чем на ее поверхности.

Список публикаций:

1. N. Gao, M. Śliz, C. Qian, A. Bieniek, A. Magdziarz, *Biomass CO₂ gasification with CaO looping for syngas production in a fixed-bed reactor*, *Renew. Energy* 167 (2021) 652–661
2. European Commission, *World Energy Outlook – 2050 – WETO H2, 2007*
3. International Energy Agency, *World Energy Outlook, 2021*
4. P. Weiland, *Biogas production: current state and perspectives Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85 (2010) 849–860
5. W. Marquardt, A. Harwardt, M. Hechinger, K. Kraemer, J. Viell, A. Voll, *The biorenewables opportunity – toward next generation process and product systems*, *AIChE J.* 56 (2010) 2228–2235
6. S. Shao, C. Liu, X. Xiang, X. Li, H. Zhang, R. Xiao, Y. Cai, *In situ catalytic fast pyrolysis over CeO₂ catalyst: Impact of biomass source, pyrolysis temperature and metal ion*, *Renew. Energy* 177 (2021) 1372–1381
7. Y.-F. Huang, W.-H. Kuan, C.-Y. Chang, *Effects of particle size, pretreatment, and catalysis on microwave pyrolysis of corn stover*, *Energy* 143 (2018) 696–703
8. J. Lin, C. Cui, S. Sun, D. Xu, R. Ma, M. Wang, L. Fang, B. Dong, *Enhanced combined H₂O/CO₂ reforming of sludge to produce high-quality syngas via spiral continuous microwave pyrolysis technology: CO₂ reforming mechanism and H₂/CO directional regulation*, *Chem. Eng. J.* 434 (2022) 134628
9. J. Li, H. Liu, L. Jiao, B. Yan, Z. Li, X. Dong, G. Chen, *Microwave pyrolysis of herb residue for syngas production with in-situ tar elimination and nitrous oxides controlling*, *Fuel Process. Technol.* 221 (2021) 106955
10. R. Zhang, L. Li, D. Tong, C. Hu, *Microwave-enhanced pyrolysis of natural algae from water blooms*, *Bioresour. Technol.* 212 (2016) 311–317
11. J. Li, L. Jiao, J. Tao, G. Chen, J. Hu, B. Yan, M. Mansour, Y. Guo, P. Ye, Z. Ding, T. Yu, *Can microwave treat biomass tar? A comprehensive study based on experimental and net energy analysis*, *Appl. Energy* 272 (2020) 115194
12. F. Mushtaq, R. Mat, F. N. Ani, *A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production*, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 39 (2014) 555–574
13. C. Chen, D. Huang, X. Bu, Y. Huang, J. Tang, C. Guo, S. Yang, H. Huang, *Microwave-assisted catalytic pyrolysis of Dunaliella salina using different compound additives*, *Renew. Energy* 149 (2020) 806–815
14. P. Leskinen, M. Lindner, P.J. Verkerk, G.J. Nabuurs, J. Van Brusselen, E. Kulikova, M. Hassegawa, B. Lerink, *Russian forests and climate change, What Science Can Tell Us 11*, *European Forest Institute* (2020) 1–140
15. L. Li, Y. Tan, J. Sun, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Deng, D. Cai, Z. Song, G. Zou, Y. Bai, *Characteristics and kinetic analysis of pyrolysis of forestry waste promoted by microwave-metal interaction*, *Energy* 232 (2021) 121095

Кристаллическое строение комплексов Cu(II) и Co(II) с n -{2-[(ϵ)-(4-циклогексилфенил)иминометил]фенил}-4-метилбензен-1-сульфонамидом

Ширяева Анастасия Андреевна

Власенко Валерий Григорьевич, Бурлов Анатолий Сергеевич

Южный федеральный университет

Власенко Валерий Григорьевич, д.ф.-м.н.

Anastasia.shiryayeva00@mail.ru

Азотетинные соединения (основания Шиффа) образуют многочисленный класс органических соединений, которые широко используются в качестве лигандов при получении комплексов металлов. Такие комплексы имеют большое структурное разнообразие, благодаря множеству способов связывания металлических центров модифицированными азотетинными лигандами, являясь, таким образом, одним из наиболее значимых стереохимических модельных соединений химии переходных металлов с широким спектром практических приложений. Азотетинные металлокомплексы, особенно с би- и полиядерной структурой, также обладают рядом интересных магнитных свойств и могут быть потенциально применимы в спинтронике и для создания молекулярных магнетиков. В настоящей работе синтезированы и структурно охарактеризованы спектроскопическими методами и РСА новый азотетин N -{2-[(ϵ)-(4-циклогексилфенил)иминометил]фенил}-4-метилбензен-1-сульфонамид (**1**) и комплексы Cu(II) (**2a**) и Co(II) (**2b**) на его основе. Синтез комплексов Cu(II) и Co(II) **2a,b** проводили кипячением метанольных растворов **1** и моногидрата ацетата меди или тетрагидрата ацетата кобальта в мольном соотношении 2:1 (схема).

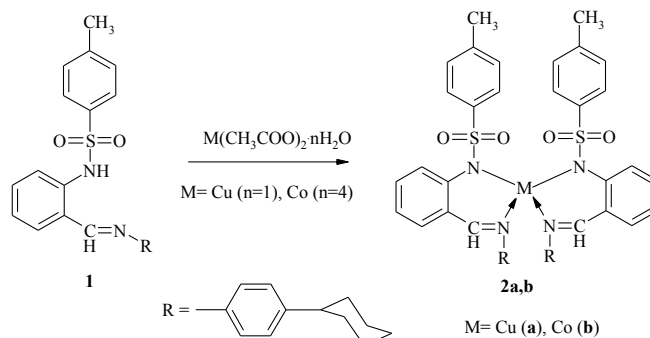


схема. Синтез комплексов **2a,b**

Кристаллическое строение **1** и комплексов **2a,b** установлено методом рентгеновской дифракции монокристаллов. Монокристалл **1** состоит из двух кристаллографически независимых молекул (рис. 1), геометрические параметры которых находятся в типичных диапазонах, наблюдаемых для других лигандов оснований Шиффа с тозиламиновыми фрагментами [1, 2].

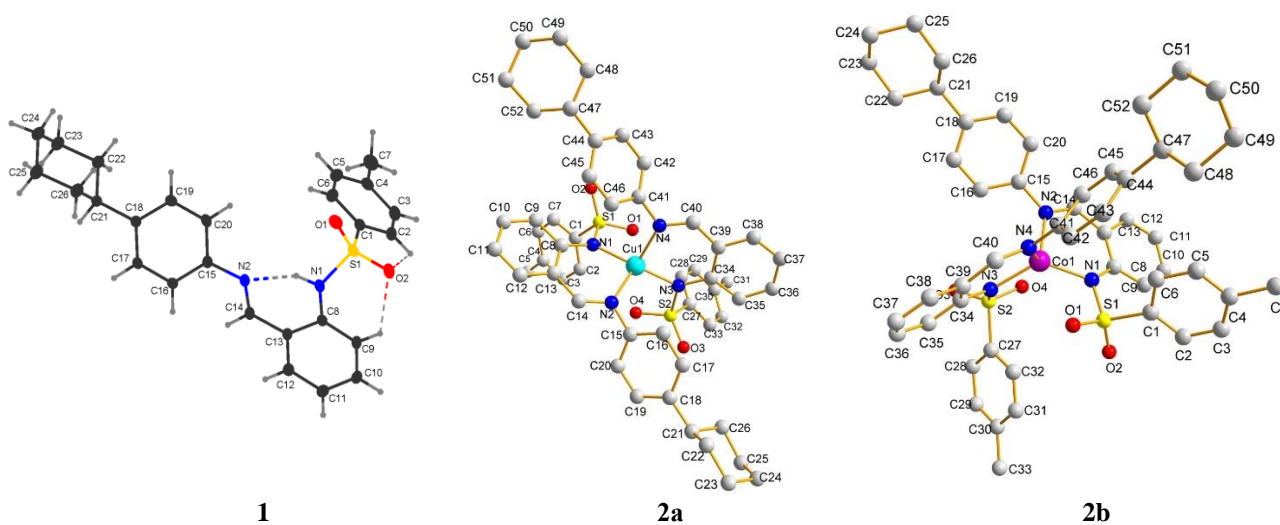


рис. 1 Структура молекул **1** и комплексов **2a** и **2b** (атомы водорода не показаны)

Каждый иминометилфенильный фрагмент плоский (среднеквадратичное отклонение подобранных атомов находится в диапазоне 0,019-0,020). Углы между бензольным и иминометилфенильным фрагментами близки к ортогональным ($77,52(4)^\circ$ и $79,45(4)^\circ$ для **1**). В **1** углы между иминометилфенильным и фенильным

фрагментами заметно различаются, $4,64(10)^\circ$ и $23,97(8)^\circ$, разница в углах между фенильным фрагментом и плоскостью, проведенной через атомы циклогексильного звена, не столь значительна ($38,53(8)^\circ$ и $51,29(7)^\circ$). Молекулярная структура каждого лиганда усилена сильными связями N–H...N и более слабыми связями C–H...O=S. В кристаллах слабые межмолекулярные связи C–H...O и C–H...л соединяют соседние молекулы.

Комплексы 2a и 2b представляют собой бисхелаты, в которых две молекулы 1 координированы к центральному атому меди или кобальта хелатно и выступают в качестве N,N-бидентатных лигандов. Центральный атом металла находится в искажённом тетраэдрическом окружении четырёх атомов азота. В структуре реализуются два шестичленных металлоцикла, имеющих конформацию конверта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г. №FENW-2023-0014).

Список публикаций:

[1] Vlasenko V.G., Burlov A.S., Koshchienko Y.V., Kiskin M.A., Garnovskii D.A., Zubavichus Y.V., Kolodina A.A., Trigub A.L., Zubenko A.A., Drobin Y.D. *Inorg. Chim. Acta*, 2020, 510, 119776.

[2] Vlasenko V.G., Burlov A.S., Koshchienko Y.V., Kolodina A.A., Kubrin S.P., Chaltsev B.V., Zubavichus Y.V., Lazarenko V.A., Zubenko A.A., Klimenko A.I. *J. Mol. Struct.*, 2022, 1247, 131370.