

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения  
(наименование института полностью)

---

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»  
(наименование)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов  
(код и наименование направления подготовки)

---

Инжиниринг перспективных материалов и диагностика поведения материалов в изделиях  
(направленность (профиль))

---

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему «Получение пористых функциональных полимерных материалов  
на основе полидиметилсилоксана»

Студент

В.И. Агенков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный  
руководитель

д.т.н., профессор Г.В. Клевцов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД И ОСУШКА ПРОМЫШЛЕННЫХ МАСЕЛ</b> .....	6
1.1 Экологическое состояние сточных вод.....	6
1.1.1 Очистка природных сточных вод.....	6
1.1.2 Сброс сточных вод в природные водоёмы .....	7
1.2 Конструкция очистных сооружений .....	8
1.3 Механическая очистка .....	9
1.4 Биологическая очистка .....	10
1.4.1 Процесс активного ила .....	11
1.4.2 Капельные фильтры .....	13
1.4.3 Окислительные пруды .....	14
1.5 Химическая очистка .....	15
1.5.1 Фильтрование .....	15
1.5.2 Удаление питательных веществ .....	16
1.5.3 Удаление фосфора.....	17
1.5.4 Удаление азота.....	17
1.6 Ультрафиолетовая очистка.....	17
1.7 Сорбция воды из масел .....	18
1.7.1 Сушка масла в цеолитовых установках. ....	25
1.7.2 Регенерация кислых масел. ....	26
1.7.3 Дегазация трансформаторного масла.....	26
1.7.4 Физико-химические способы.....	26
1.7.5 Химические методы регенерации.....	27
1.7.6 Методы удаления влаги .....	28
1.8 Области применения ПДМС .....	28
1.9 Выводы по разделу .....	29
<b>2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	30
2.1 Материал изделия .....	30
2.2 Методика получения .....	32
2.3 Методики исследования поверхности.....	33
2.4 Методика обработки образцов, и исследование пористости .....	36

2.5	Методики работы с приборами для анализа результатов на сорбцию	39
2.6	Выводы по разделу .....	46
<b>3</b>	<b>РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ .....</b>	<b>47</b>
3.1	Исследование полученных полимеров.....	47
3.1.1	Исследование особенностей в процессах, для получения образцов 47	
3.1.2	Преимущества.....	52
3.1.3	Исследование сорбционной ёмкости .....	53
3.2	Исследования на сорбцию метиленовой сини .....	60
3.3	Исследования на сорбцию фенол.....	64
3.4	Исследования на сорбцию воды из масел.....	66
3.5	Выводы по разделу .....	67
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>68</b>
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>69</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность данной работы вызвана тем, что в современном мире присутствуют экологические проблемы разных уровней, начиная от мусора на улицах заканчивая свалками около городов, помимо всего этого кроме физического воздействия, существуют и химические угрозы. Такие как нефтяные пятна в океане и загрязнения водоёмов сточными отходами. Проблема сточных вод на производствах часто решается локально с помощью собственных очистных сооружений. Но проанализировав отдельно этапы очистки [1, 8], был выявлен недостаток ввиду сжигания отходов. Это вызвано тем, что на очистных сооружениях используется ряд методик с использованием сыпучих порошковидных сорбентов [2, 4, 7]. Уголь является наиболее распространенным из них, который в свою очередь оставляет примеси в воде, а также утилизируется после использования. В связи с этим остро стоит вопрос о создании рабочего сорбента, имеющего не высокую себестоимость, а также возможность многократного использования.

Помимо вышесказанного, на собственных подстанциях или электростанциях на производствах, в работе трансформаторов для лучшего охлаждения используются трансформаторные масла, которые с течением времени теряют свои характеристики. Для решения этих проблем существует методики известные как регенерация масел, в процессе которых используется ряд установок [3, 6, 9, 10]. Упрощение этих мероприятий напрямую влияет на рентабельность восстановленного масла. В связи с этим производятся поиски альтернативных методов регенерации масел в том числе и их осушке от водных масс.

В современном мире силикон получил широкое применение в различных сферах деятельности человека. Полидиметилсилоксан (ПДМС) является представителем силиконов, обладает рядом особых свойств, позволяющих получать функциональные материалы. К таким свойствам можно отнести: эластичность, термостойкость, прочность и др. ПДМС может

быть легко модифицирован путем введения в его состав добавок, позволяющих изменять свойства его поверхности, а также создавать пористую структуру. Пористый ПДМС может быть использован для получения сорбентов.

Данная работа направлена на расширение области применения полидиметилсилоксана и полимерных материалов на его основе.

Цель работы – разработка и апробирование методики получения эффективных сорбентов для целевой очистки загрязнителей.

Задачи:

- 1) Проведение литературного обзора;
- 2) Разработка методики синтеза сорбента
- 3) Синтез сорбента на основе полидиметилсилоксана;
- 4) Исследование сорбционных свойств образцов;

# **1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД И ОСУШКА ПРОМЫШЛЕННЫХ МАСЕЛ**

## **1.1 Экологическое состояние сточных вод**

### **1.1.1 Очистка природных сточных вод**

Естественная очистка -это процесс, который происходит самопроизвольно в природе и без вмешательства человека или использования механического оборудования или химических соединений. Естественная очистка сточных вод может происходить, когда сточные воды поступают в поверхностные воды, такие как реки и моря, или, когда они проникают в подземные воды. При естественной обработке обычно используются все виды обработки, включая аэробную биологическую очистку в реках и морях, анаэробную очистку в колодцах для удаления сточных вод и химическую обработку путем окисления или дезинфекции. Наиболее важным видом естественной очистки является биологическая очистка с помощью аэробных и анаэробных бактерий. В дополнение к этим бактериям, некоторые небольшие одноклеточные бактерии и многоклеточные организмы, включая водоросли и грибы, помогают естественной очистке.

Очистка сточных вод с помощью аэробных бактерий происходит в два этапа: окисление углеродсодержащих соединений с последующим окислением азотсодержащих соединений. На обеих стадиях количество растворенного кислорода в сточных водах уменьшается. Чем меньше количество растворенного кислорода в сточных водах, тем ниже способность сточных вод поглощать кислород через его контакт с воздухом, чтобы компенсировать недостаток кислорода и достигать состояния насыщения. Скорость поглощения кислорода и время, необходимое для устранения недостатка кислорода, варьируются в зависимости от типа потока воды и площади поверхности, соприкасающейся с воздухом. Кроме того, на восстановление растворенного в воде кислорода влияет присутствие водных растений, таких как водоросли и солнечный свет. Поскольку поверхностные

водные ресурсы обычно содержат больше кислорода, чем количество, необходимое для водных животных и рыб, эти водные ресурсы могут вызывать быстрое размножение аэробных бактерий в сточных водах. Эти бактерии будут затем очищать сточные воды.

Разумеется, учитывая сказанное выше и для поддержания здоровой среды обитания рыб и поддержания чистоты среды обитания, естественную и спонтанную очистку сточных вод следует использовать осторожно и в ограниченных масштабах. Упомянутая естественная обработка включает окисление нестабильных органических веществ до нитратов и осаждение взвешенных веществ в естественном слое. Кроме того, присутствие растворенного кислорода в воде и ультрафиолетовых лучей, которые находятся на солнце, вызывают дезинфекцию сточных вод. Природная обработка уменьшает количество кислорода, растворенного в воде. Этот недостаток кислорода будет исправлен путем контакта воды с воздухом. В зависимости от природных факторов, для замены потерянного кислорода может потребоваться несколько дней. Ветровые потоки, которые генерируют волны на поверхности воды, уклон суши, который вызывает поток воды в реках, рельеф русла реки, который вызывает турбулентный поток и, наконец, температуру и глубину воды в природном ресурсе, - все это влияет на скорость восстановления кислорода. Наличие масел и нефтепродуктов на поверхности воды и / или на поверхности замерзшей воды значительно снижает поглощение кислорода.

### 1.1.2 Сброс сточных вод в природные водоёмы

На первый взгляд кажется, что моря и океаны благодаря своим огромным размерам способны поглощать любое количество сточных вод и очищать сточные воды благодаря своей способности естественной очистки. Но сброс сточных вод в моря может загрязнить морские побережья, прибрежные города, места для купания и места для рыбалки. Кроме того, это

уменьшит количество кислорода, растворенного в водах морей, что приведет к гибели водных животных, особенно рыб, появлению неприятных запахов и даже распространению различных заболеваний. Следующий пункт необходимо учитывать, если сточные воды сбрасываются в озера и моря:

Увеличение солености воды приведет к уменьшению количества кислорода, растворенного в воде, что уменьшит способность морей и озер к естественной обработке.

## 1.2 Конструкция очистных сооружений

Очистные сооружения (Рисунок 1.1) представляют из себя комплекс конструкций и построек, предназначенных на фильтрацию воды, и в дальнейшем выпуск чистой для повторного использования, либо пригодной для сброса в водоёмы. Именно от очистных сооружений зависит экологическая безопасность окружающей среды, так как при условии слива отходов в водоёмы, они рано или поздно попадут в грунтовые воды, а уже оттуда непосредственно опять на очистные сооружения и дальше в городские водные ресурсы. Отсюда можно сделать вывод что очистные сооружения предприятий на прямую влияют на городские очистные сооружения, это одна из причин почему взимается штраф при условии выброса в водоёмы не очищенных отходов. На степень очистки вод влияют, как и механизмы так и размеры очистных сооружений, в первую очередь это вызвано различными величинами потоков так и их загрязнённость. Как правило существуют следующие типы очистки вод:

- 1) Механическая очистка включает в себя фильтрацию и всех видов твёрдых частиц.
- 2) Биологическая очистка включает в себя использование бактерий для удаления загрязнений.
- 3) Химическая очистка заключается в возможном извлечении определённых веществ из общих толщ воды.

4) Ультрафиолетовая очистка заключается в конечном обеззараживании веществ, прошедших все предыдущие стадии очистки.



Рисунок 1.1 – пример очистного сооружения

### 1.3 Механическая очистка

Первый и основной резервуар в которые попадают сточные воды — это насосная станция, откуда потом путём давления протекают через все стадии очистки.

Далее идёт один из самых главных первичных этапов очистки это механическая очистка. Без него дальнейшие этапы невозможны или

возможны, но уже не гарантируют очистку. На данном этапе применяется ряд очисток:

Простая механическая сепарация крупных нерастворённых примесей. Заключается она в использовании различных мембран различной дисперсии для задерживания частиц. Вдобавок на данной очистке используются как правило отстойники для возможности осадка взвешенных частиц.

Очистка жиров и частиц с поверхности вод производится за счёт специальных скребков (Рисунок 1.2) непосредственно с самой поверхности воды

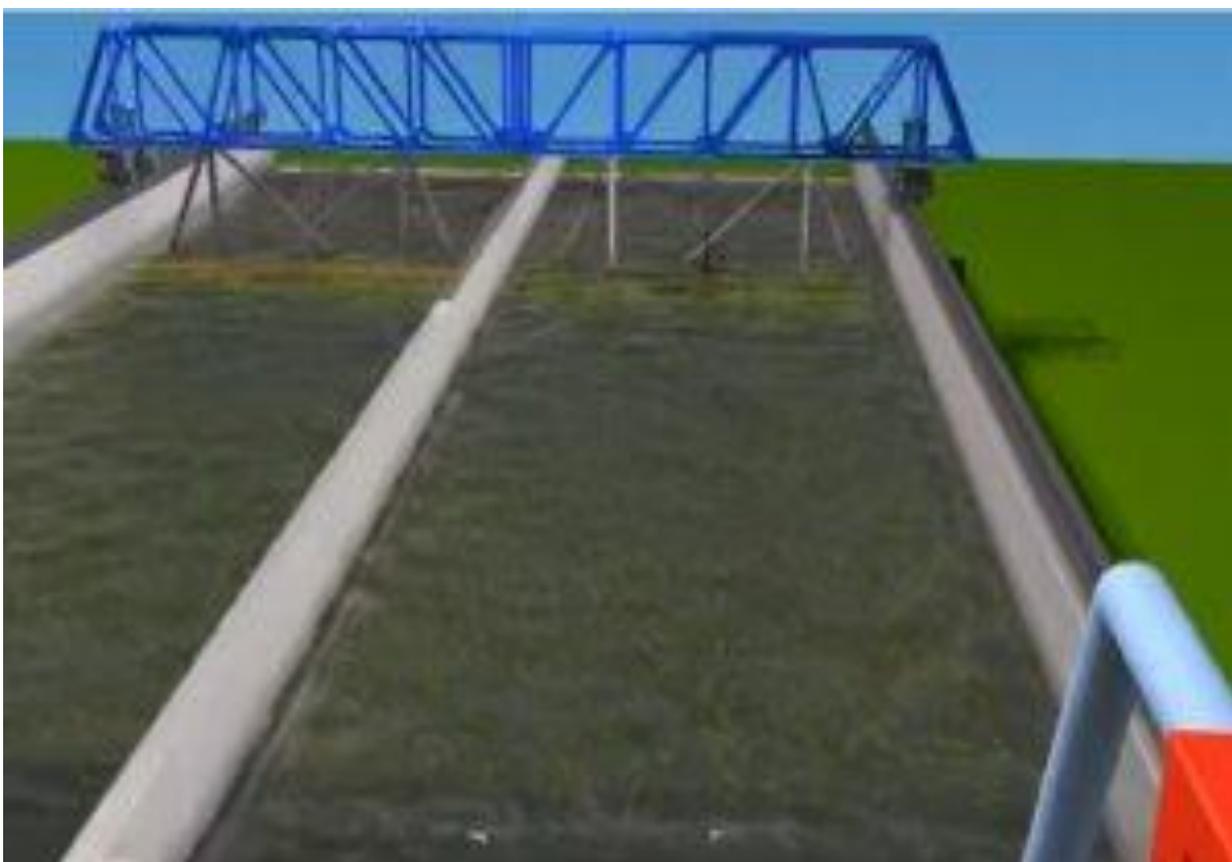


Рисунок 1.2 – пример сооружения по очистке жиров

#### 1.4 Биологическая очистка

После первичной очистки сточные воды подвергаются вторичной обработке, что ухудшает биологическое содержание сточных вод. При вторичной обработке обычно используются биологические процессы.

Микроорганизмы добавляются в сточные воды для потребления органических веществ. Кислород доставляется в систему, обеспечивающую выживание микроорганизмов. Эти биологические процессы происходят естественным образом в природе, но ускоряются в системах биологической очистки. Вторичная обработка в основном осуществляется с помощью процесса активного ила, капельных фильтров, аэрированных лагун и окислительных прудов.

#### 1.4.1 Процесс активного ила

В процессе активного ила микроорганизмы, обычно бактерии, используются для аэробной очистки сточных вод (Рисунок 3). Органические вещества в сточных водах обеспечивают углерод и энергию, необходимые для роста и размножения бактерий. Чтобы способствовать их росту популяции, иногда добавляют азот и фосфор. Сточные воды смешиваются с микроорганизмами, которые находятся в аэротенке, а органические загрязнители превращаются в ткани микробных клеток и углекислый газ. Когда растёт популяция микроорганизмов, она образует частицы, которые собираются вместе. Эти частицы оседают на дне резервуара, и над этими частицами остается относительно чистая жидкость, свободная от органических и взвешенных частиц. Осажденное органическое вещество, состоящее из нескольких типов микроорганизмов, называется активным илом. Любой органический азот или фосфор в смеси преобразуется в нитрат и фосфат-ионы.



Рисунок 1.3 – пример установки для процесса активного ила

## 1.4.2 Капельные фильтры

Капельные фильтры -это система аэробной очистки (Рисунок 1.4), которая использует микроорганизмы, прикрепленные к среде, для удаления органических веществ из сточных вод. Он состоит из слоя упаковочного материала, к которому прикреплены микробы. Этот микробный рост на фильтрующей среде состоит из бактерий, грибов, водорослей и т. Д. И называется биологической слизью. Сточные воды распыляются в воздух, а затем пропускаются через носитель. Микроорганизмы, прикрепленные к среде, разрушают органические вещества в сточных водах. Когда все больше и больше сточных вод проходит, слой слизи утолщается и в конечном итоге отрывается от поверхности. Оседание после капельного фильтра удаляет отделенную бактериальную пленку и некоторые взвешенные вещества

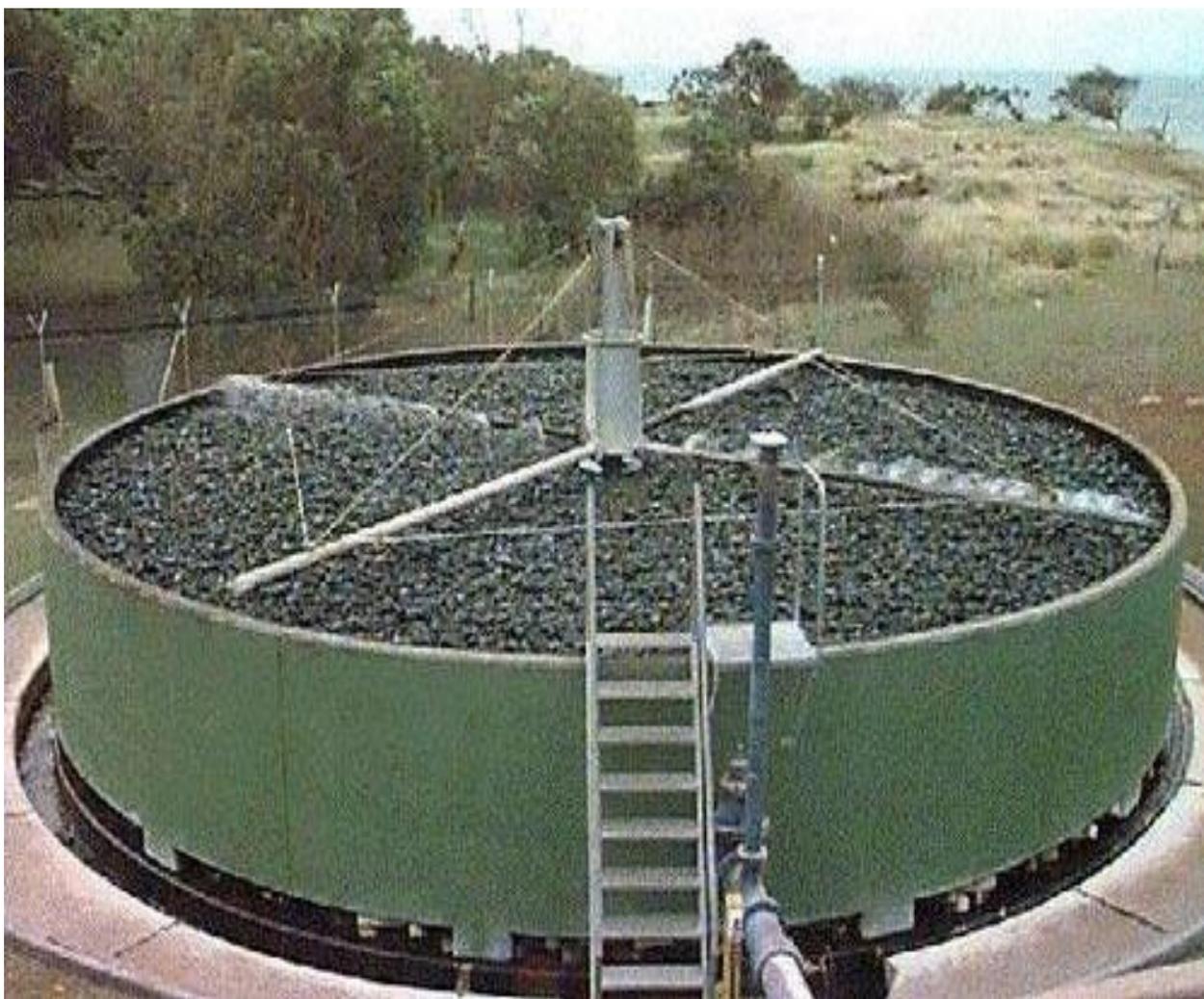


Рисунок 1.4 – пример капельного фильтра

### 1.4.3 Окислительные пруды

Окислительные пруды -это большие и неглубокие пруды, предназначенные для очистки отходов (Рисунок 1.5).

вода через взаимодействие солнечного света, бактерий и водорослей. Водоросли растут в пруду и используют солнечный свет для производства кислорода путем фотосинтеза.  $O_2$  используется аэробными бактериями в окислительном пруду для разрушения органических отходов в сточных водах. Разложившиеся твердые частицы оседают в водоемах, что приводит к относительно хорошей очистке стоков.



Рисунок 1.5 – пример окислительного пруда

## 1.5 Химическая очистка

Химическая или третичная очистка -это окончательная очистка сточных вод перед их сбросом в окружающую среду. Это также упоминается как полировка сточных вод. Химическая обработка включает в себя передовые процессы очистки, которые производят стоки более высокого качества, чем вторичная очистка. Эти процессы жизненно важны для повторного использования сточных вод. В химической обработке база использует реагенты для окисления органических материалов сточных вод. Целью химической обработки является улучшение вторичной очистки сточных вод путем удаления питательных веществ и растворенных твердых веществ. Основные процессы: фильтрация, удаление питательных веществ.

### 1.5.1 Фильтрование

Для фильтрации очищенных стоков используется либо песок, либо активированный уголь. Так же нашли широкое применение установки с керамическими мембранами (Рисунок 1.6). При фильтрации все оставшиеся взвешенные твердые частицы, которые не удаляются при вторичной обработке, будут удалены.



Рисунок 1.6 – Пример установки с керамическими мембранами

#### 1.5.2 Удаление питательных веществ

Высокие уровни питательных веществ, таких как N<sub>2</sub> и P, должны быть удалены, иначе произойдет эвтрофикация.

Удаление питательных веществ осуществляется путем биологической очистки путем пропускания сточных вод через пять различных камер:

- а. Зона анаэробной ферментации с очень низким уровнем растворенного кислорода и отсутствием нитратов
- б. Аноксическая зона с низким уровнем растворенного кислорода, но с присутствием нитратов
- с. Аэробная зона
- д. Вторичная аноксическая зона
- е. Конечная зона аэрации

### 1.5.3 Удаление фосфора

Фосфор может быть удален организмами, накапливающими полифосфаты (ПАО). Его также можно удалить химическим осаждением, обычно с помощью солей Fe, Al или извести.

### 1.5.4 Удаление азота

В сточных водах большая часть азота находится в форме аммиака.

При вторичной обработке значительная часть этого аммиака выделяется в стоки. Бактерии могут использовать этот аммиак в качестве источника энергии и преобразовывать аммиак в нитриты и нитраты.

## 1.6 Ультрафиолетовая очистка

Ультрафиолетовая очистка -это уничтожение микроорганизмов, присутствующих в воде. Альтернативой ультрафиолетовой очистки является хлорирование, которое является наиболее распространенным методом. Хлор, диоксид хлора, хлорамины, гипохлорит кальция, натрий, ультрафиолет и озон могут быть использованы для дезинфекции. Ультрафиолетовая очистка -это метод дезинфекции, в котором для уничтожения микроорганизмов используется ультрафиолетовое излучение 254 нм. Установка (Рисунок 1.7) для обеззараживания ультрафиолетом намного экономичнее по сравнению с хлорированием или озонированием.



Рисунок 1.7 – пример дезинфекции ультрафиолетом

### 1.7 Сорбция воды из масел

Срок службы силового трансформатора во многом зависит от эксплуатационных характеристик его изоляционной системы, в частности от стабильности трансформаторного масла, используемого в качестве охладителя.

Функция изолирующего масла в силовых трансформаторах заключается в обеспечении изоляции и охлаждения. Изоляционное масло в трансформаторах используется совместно с изоляционной бумагой для формирования системы изоляции. Система изоляции в маслонаполненных трансформаторах подвержена переменным электрическим, термическим и химическим ограничениям, которые ответственны за ее износ со временем. Присутствие кислорода и влаги в изоляционной системе очевидно из-за

работы конфигураций сапуна и разрушения целлюлозных волокон в изоляционных бумагах. Кислород и влажность способствуют преждевременной деградации масляной, бумажной изоляции трансформатора, что приводит к повышению кислотности масла и снижению диэлектрического сопротивления бумаги. Побочные продукты окисления и гидролиза могут быть растворимыми в масле или оседать на дне резервуара, способствуя тем самым отложению масла. Растворимые побочные продукты диагностируются с помощью спектроскопии, инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, общего кислотного числа, коэффициента диссипации и межфазного натяжения. Точно так же нерастворимые побочные продукты определяются количественно по мутности, счетчику частиц и количеству цвета. Окисление и гидролиз минерального масла производят кислоты с разной молекулярной массой. Кислоты с высокой молекулярной массой будут иметь более низкое сродство к целлюлозе, чем кислоты с низкой молекулярной массой. Это связано с гидрофобной природой алкильной группы. Как было известно, что растворимость тяжелых стеариновых кислот обусловлена окислением минерального масла. Было замечено, что эти кислоты не адсорбируются бумагой, а остаются в масле. Позднее было заявлено, что эти кислоты не агрессивны в отношении ускорения старения твердой изоляции. Кислоты с низким молекулярным весом (до пяти атомов углерода) являются более гидрофильными, чем кислоты с высоким молекулярным весом, которые оказывают большее влияние на скорость разложения бумаги в результате кислотного гидролиза. Поскольку эти кислоты не влияют на бумагу, пока они остаются растворенными в масле, именно накопление кислот в масле приводит к образованию нерастворимых отложений (грязи) и снижает диэлектрическую жесткость масла. Это также может снизить теплообменную способность системы изоляции, если она адсорбируется на поверхности твердой изоляции или накапливается на внутренней поверхности охлаждающих трубок, вызывая тем самым термическое разрушение изоляционной бумаги. Кислоты

с низкой молекулярной массой являются более гидрофильными, чем кислоты с высокой молекулярной массой, и оказывают более сильное влияние на деградацию бумаги. Кислоты накапливаются в масле с нерастворимыми отложениями и влияют на диэлектрические свойства масла. Это также может препятствовать теплоотдаче масла из-за осаждения осадка на изоляционной бумаге или в охлаждающих трубках, вызывая термическое разрушение масла и бумаги. Обычной практикой является добавление ингибиторов окисления в масло для достижения контроля реакций окисления, однако эти ингибиторы способны лишь до определенной степени предотвращать последствия окисления. Для восстановления отличительных свойств масла и достижения свойств, близких к нетронутым условиям, применяется процесс регенерации.

Главной причиной выхода из строя трансформатора является то, что в ходе эксплуатации масло окисляется и впитывает влагу. При проведении осушения трансформаторного масла замедляются процессы окисления и увеличивается срок службы трансформатора.

В настоящее время существуют разные методы осушения масел: методы, основанные на попеременном нагреве и охлаждении, позволяющие собирать распределенную влагу в капли воды, выпадающие в осадок; методы, основанные на растворении солей в водно-масляной эмульсии, в результате чего в осадок выпадают гидраты солей; а также широкое распространение получили методы физической сорбции воды на пористых материалах. Использование сорбентов позволяет снизить энергетические затраты на осушение масел. Рекуперация сорбентов позволяет использовать их повторно. Материалами, позволяющими сорбировать воду из масел, являются оксид алюминия, силикагель, цеолиты, а также магнитные порошки на основе микрочастиц оксида железа. Использование порошковых сорбентов требует последующую фильтрацию эмульсии после сорбции.

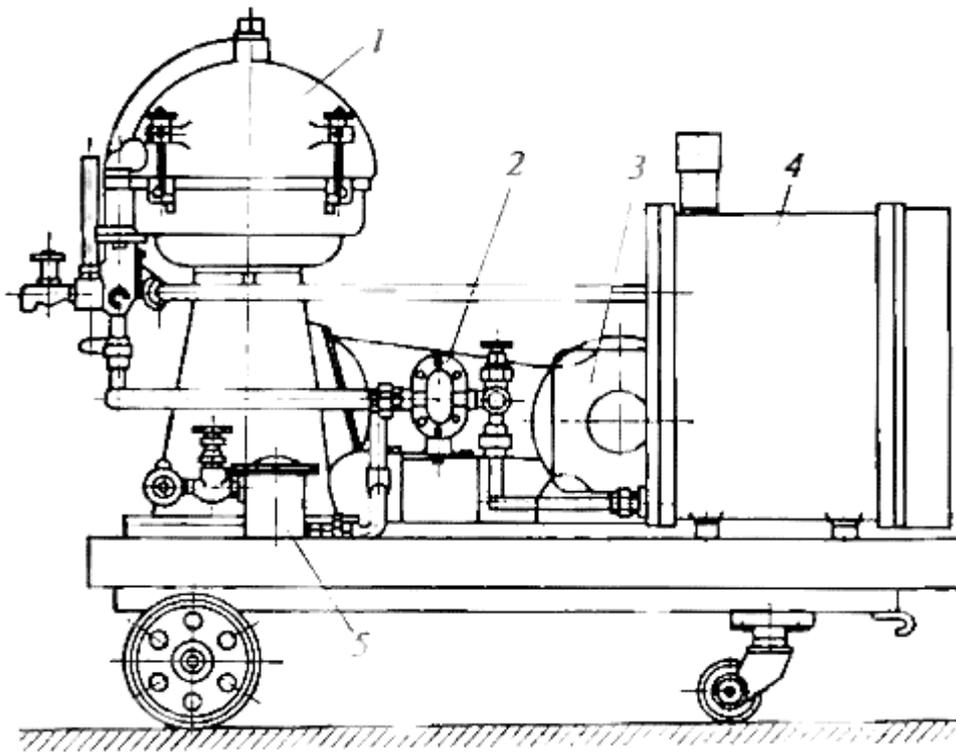
Сам процесс очистки производится на месте установки трансформатора:

- очистительная установка подключается к нижней части масляного бака;
- масло поступает в очистительный аппарат, где проходит весь необходимый цикл обработки;
- очищенное масло возвращается в трансформатор через расширительный бачок.

Процесс продолжается до тех пор, пока физические и химические параметры жидкости в баке не будут соответствовать допустимым параметрам.

При очистке удаляется только растворенные и взвешенные, в виде суспензии примеси. Грязь, осевшая на дне и обмотках, остается на месте.

В процессе длительной эксплуатации характеристики масла ухудшаются, поэтому при ремонте его подвергают обработке: удаляют механические примеси, влагу («сушат») и растворенные газы, путем регенерации восстанавливают повышенную кислотность масла. Очистка масла от влаги и механических примесей. Для удаления из масла влаги и механических примесей применяют центрифуги (Рисунок 1.8). Барабан, помещенный в герметически закрытый корпус 1, состоит из большого количества конусообразных тарелок с отверстиями. Тарелки расположены параллельно одна над другой на общем вертикальном валу на расстоянии друг от друга, равном нескольким десятым долям миллиметра. Назначение тарелок — разделить жидкость на ряд тонких слоев и тем самым увеличить



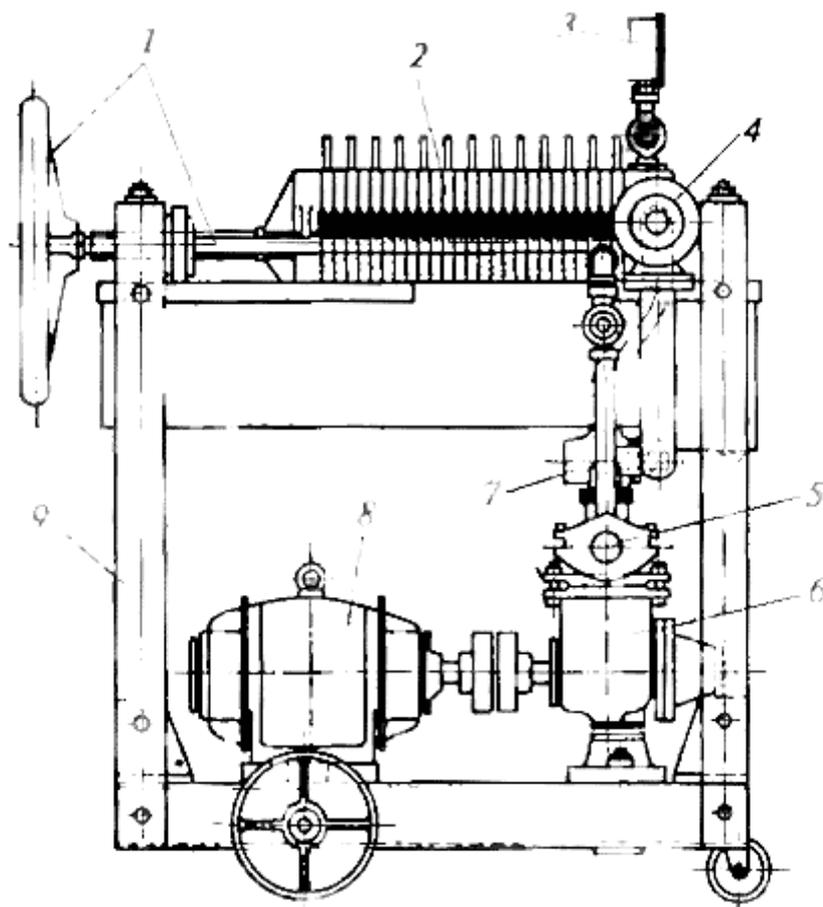
Центрифуга для очистки масла: 1 — корпус; 2 — насос; 3 — мотор-редуктор; 4 — подогреватель; 5 — фильтр

Рисунок 1.8 – устройство центрифуги для очистки масла

Для входа масла в центрифуге имеется центральное входное отверстие. Кроме того, имеются три выходных рукава: верхний — для слива масла при внезапной остановке центрифуги или чрезмерном загрязнении барабана, средний — для выхода очищенного масла и нижний — для слива отделенной воды. Масло нагнетается в центрифугу и выкачивается из нее двумя шестеренными насосами 2. Так как наиболее интенсивное удаление влаги из масла происходит при температуре 50...55 °С, то центрифуга имеет электрический подогреватель 4. Для задержания крупных механических примесей и предотвращения попадания их в аппарат на входном патрубке маслопровода установлен фильтр 5 из тонкой металлической сетки. Центрифуга приводится во вращение мотор-редуктором 3 через ременную передачу. Производительность центрифуги при скорости барабана 6800 об/мин составляет 1500 л/ч.

Если в масле много воды, то переустанавливают тарелки в центрифугу отжим.

Следующий способ очистки — это фильтрование масла через специальную фильтровальную бумагу или картон, бельтинг. Фильтрование осуществляется в фильтр-прессе (Рисунок 1.9), который состоит из ряда чугунных рам, пластин и заложенной между ними фильтровальной бумаги.



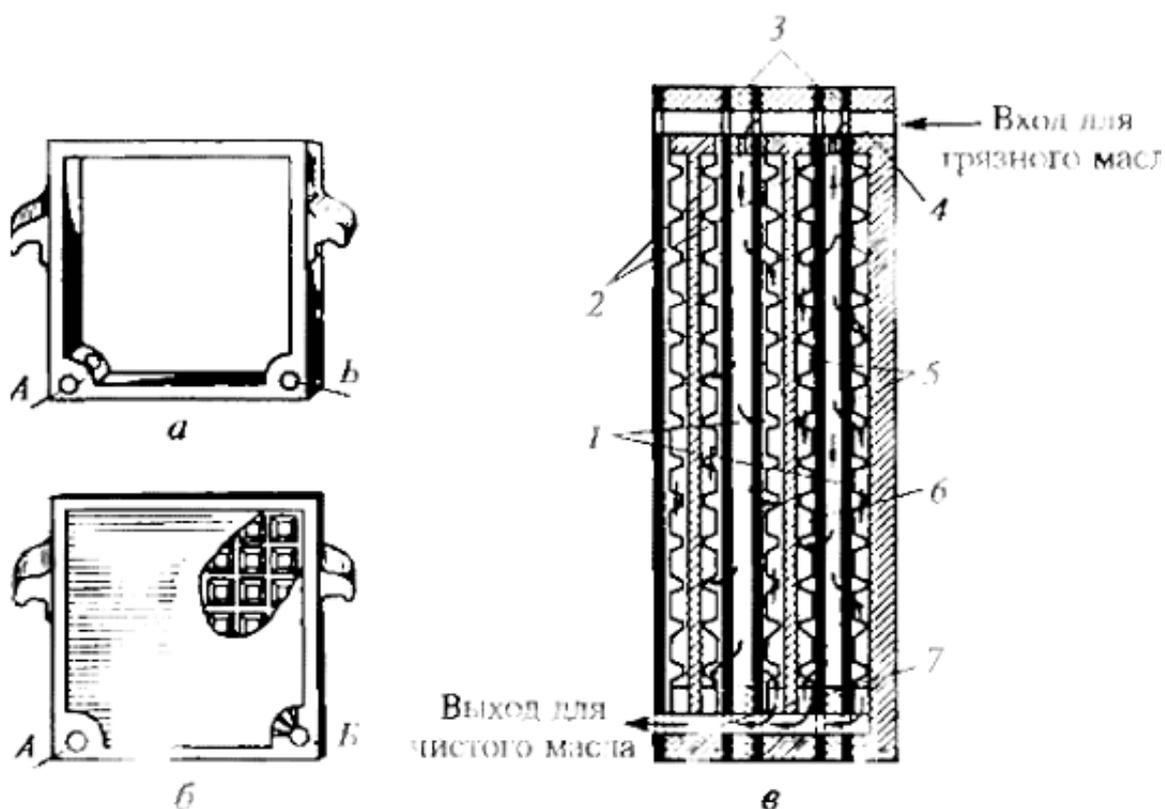
Фильтр-пресс:

1 — штурвал с нажимным винтом; 2 — набор из рам, пластин и фильтровального материала; 3 — манометр; 4 — патрубок с фланцем для выхода масла; 5 — патрубок с фланцем для входа масла; 6 — насос; 7 — фильтр грубой очистки; 8 — электродвигатель; 9 — станина

Рисунок 1.9 – устройство Фильтр-пресса

Пластины и рамы чередуются между собой. Весь комплект вместе с фильтровальной бумагой зажат двумя массивными плитами и винтом. Пластины и рамы имеют внизу отверстия А для входа Б для выхода масла

Внутри рам (Рисунок 1.10) образуются камеры / для неочищенного масла. Камеры щелями 2 в углах рам сообщаются с общим сквозным отверстием 4У в которое нагнетается грязное масло. Просочившись сквозь фильтровальную бумагу 5, очищенное масло поступает к решеткам пластин 6 и по имеющимся в них канавкам попадает в сквозное отверстие 7 и далее на выход из пресса. Параллельное включение камер создает большую фильтрующую поверхность и увеличивает производительность пресса.

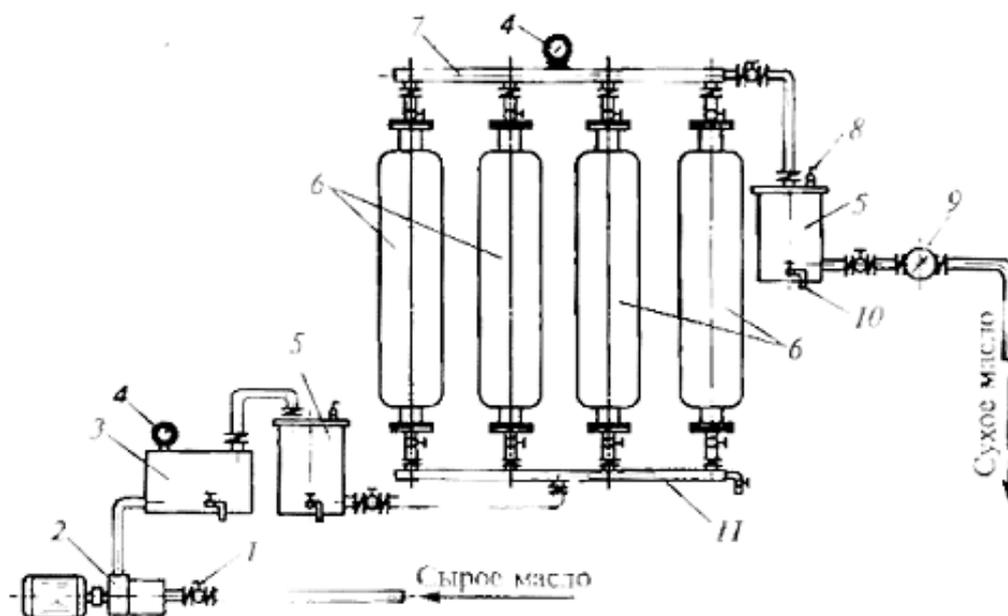


Детали фильтр-пресса (а — рама, б пластина) и схема его работы (в): А отверстие для входа грязного масла; Б — отверстие для выхода очищенного масла; 1 — камеры; 2 — щели; 3 — рамы; 4 и 7 — сквозные отверстия; 5 — фильтровальная бумага; 6 — пластина

Рисунок 1.10 – внутренняя схема фильтр-пресса

### 1.7.1 Сушка масла в цеолитовых установках.

Широко распространённый способ сушки масла производится однократным фильтрованием масла через слой молекулярных сит. Сита, выполненные из искусственных цеолитов. Установка (Рисунок 1.11) состоит из 6 адсорберов, полностью заполненных цеолитами. Верхняя горловина адсорбера закрыта съёмной металлической сеткой. Масло через него перекачивается насосом. В нижней части адсорбера имеется доньшко из металлической сетки, которое служит опорой для молекулярных сит. Для подогрева масло служит электронагреватель. Для подогрева масла служит электронагреватель.



Цеолитовая установка для сушки масла:  
1 — вентиль; 2 насос; 3 — электронагреватель; 4 — манометры; 5 — фильтры;  
6 — адсорберы; 7 — верхний коллектор; Я — кран для спуска воздуха; 9 —  
объемный счетчик; 10 — кран для отбора проб и слива масла; II — нижний  
коллектор

Рисунок 1.11 – Схема цеолитовой установки

Имеются два фильтра 5. первый служит для очистки масла от механики. Второй на выходе сухого масла из абсорбента. Хранят цеолиты во влагонепроницаемой таре.

### 1.7.2 Регенерация кислых масел.

Основной способ очистки масла от воды является кислотнo-щелочноземельный.

При этом способе используют серную кислоту, которая связывает и уплотняет нестойкие соединения масла в кислый гудрон. Гудрон отстаивают, а кислоту нейтрализуют щелочью.

Масло промывают дистиллированной водой. Для неглубокой регенерации масла в ремонтной практике применяют силикагель. У силикагеля есть главное преимущество, это его многократное использование путем подогрева до 500°C.

### 1.7.3 Дегазация трансформаторного масла.

Присутствие кислорода в масле вызывает ухудшение диэлектрических свойств и окисливание. Ваккуумирование и дегазация проходят в специальных установках-дозаторах. Дозатор состоит из двух бачков с кольцами Рашига. Вакуум в баках поддерживают вакуумным насосом. Распылители на крышках равномерно наносят масло по всему объему бака. Равномерно стекая, масло дегазируется под вакуумом.

### 1.7.4 Физико-химические способы

Методы обработки нефтепродуктов:

1. Коагуляция проводится при помощи электролитов, ПАВ

2. Абсорбция удерживает бокситами, силикагелем грязи. Основной недостаток абсорбции утилизация их.

3. Селективным способом растворяют отдельные примеси. Растворителем является фенол, ацетон.

4. Ионно-обменный метод поглощает примеси, такие как кислота, но нельзя будет удалить смолы (Рисунок 1.12).



Рисунок 1.12 – пример очистки масел

#### 1.7.5 Химические методы регенерации

1. Сернокислотная обработка нефтепродуктов. Недостатком является образование гудрона.

2. Гидроочистка происходит под высоким давлением и температурой водородом нефтепродуктов.

3. Щелочная очистка нефтепродуктов происходит путем обработки гидроокисью и карбонатом натрия.

### 1.7.6 Методы удаления влаги

1. Термовакuumная сушка.
2. Центрифугирование- разделение жидкости на фракции.
3. Ультразвуковая кавитация. Получаемые пузырьки всплывают и удаляются с поверхности.

Следовательно, существует необходимость изучения методов фильтрации масла, которые улучшают срок полезного использования масла и, следовательно, представляют экономический и экологический интерес. Помимо существующих методов обработки масла, основанных на процессах дистилляции, адсорбции и ионного обмена, метод мембранной техники может быть интересной альтернативой для обработки минеральных масел. Методы мембранной фильтрации являются простыми, эффективными и экономичными методами, которые могут применяться для разделения взвешенных и растворенных частиц в изоляционных маслах. Мембранные методы имеют потенциал для селективного разделения наименьшего и растворенного содержимого распада в масле.

### 1.8 Области применения ПДМС

Полидиметилсилоксан с открытыми порами (губка PDMS) является очень привлекательным материалом, который имеет множество различных применений [35], включая изготовление гибких проводников [15, 29], датчиков [12, 17, 31], устройств сбора и накопления энергии [19, 26, 27], катализ [16, 18, 21] и многие другие. Благодаря гидрофобным свойствам ПДМС, изготовленные из нее губки очень эффективно поглощают неполярные органические соединения, такие как масла и другие углеводороды, из воды [20, 28, 30], что позволяет применять их для очистки воды.

Однако в некоторых случаях происходит обратное - удаление воды из неполярных органических веществ. Например, обезвоживание углеводов необходимо в процессе нефтяного риформинга и добычи нефти. Другим примером является обезвоживание трансформаторного масла, когда присутствие воды в масле может привести к разрушению электроизоляции. Физическая адсорбция [23, 24] на твердых материалах является одним из наиболее перспективных подходов к проблеме из-за простоты и низкой стоимости. Сорбирующие материалы, способные обезвоживать углеводороды, включают порошки из силикагеля, сульфата кальция, несколько марок глинозема [14], некоторые полимерные микрочастицы [23] или смесь частиц магнита на основе оксида железа [24]. Большое преимущество таких материалов состоит в том, что они могут использоваться во многих циклах [22]. Основным слабым местом является необходимость фильтрации порошка от жидкости после использования. Существуют также химические методы, основанные на взаимодействии воды и солей с образованием твердых гидратов в виде осадка, которые впоследствии должны быть удалены [11]. Дезмульгирование на основе замораживания / оттаивания является другим подходом [25], основным недостатком которого является высокая стоимость. Сообщалось, что губка Smart PDMS с переключаемым смачиванием в зависимости от pH [33] позволяет сорбировать воду из неполярных жидкостей, но только в сильноокислой среде. Губки PDMS с супергидрофобными (олеофильными) свойствами с использованием микрочастиц NaCl в качестве жесткого шаблона описаны в [34].

## 1.9 Выводы по разделу

В данном разделе был проведён аналитический обзор очистки сточных вод и осушки промышленных масел, их процессы и особенности.

## 2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материал изделия

В качестве материала для исследований был выбран ПДМС фирмы Sylgard 184 (США) имеющего структурную формулу (Рисунок 2.1), в комплект которого входит базовая жидкость и связывающий агент (Рисунок 2.2).

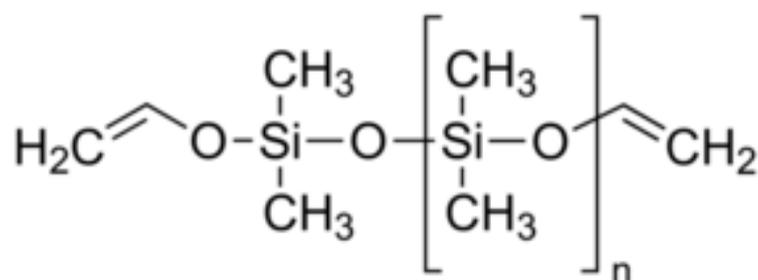


Рисунок 2.1 – структурная формула ПДМС



а)

б)

Рисунок 2.2 - Комплект Sylgard 184 представлены, а) базовая жидкость, б) связывающий агент

## 2.2 Методика получения

В данной работе для получения исследуемого материала использовалась методика получения, основанная на введении в базовый состав раствора, связывающего агента. Нововведение заключалось в том, что в базовую жидкость добавлялись различные примеси, которые впоследствии, после полимеризации, кардинально меняли химические и физические свойства получившегося полимера. К таким примесям отнесли различные спирты, а также растворимые в воде, твёрдые порошкообразные реагенты.

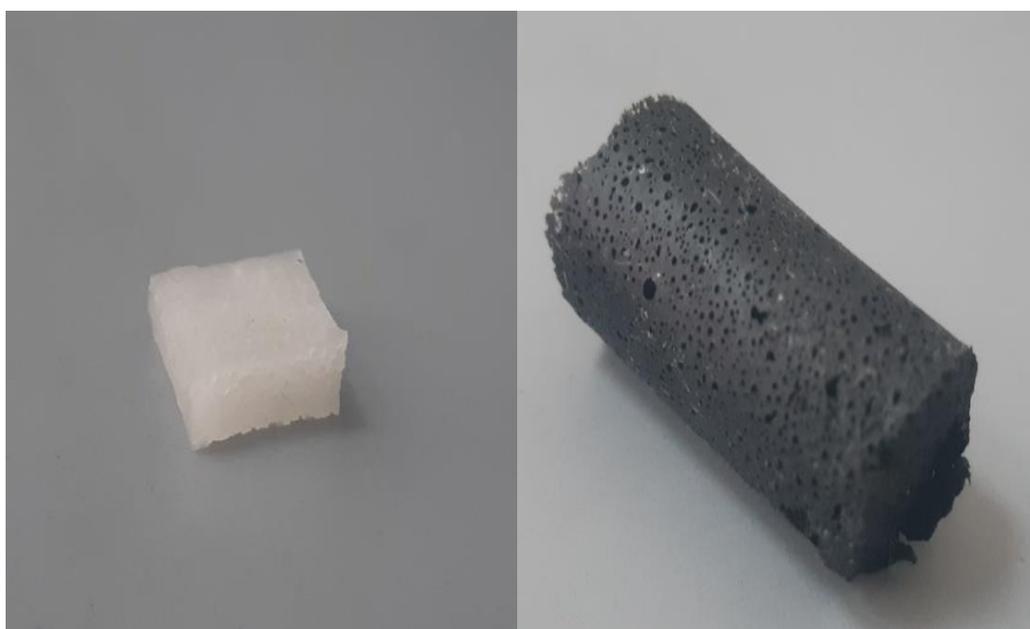
Сложность и трудности получения таких образцов заключались в создании совершенно новых продуктов с неизвестными ключевыми переменными, которые, конечно, впоследствии были выявлены, в работе они будут рассмотрены далее в следующих разделах и подразделах.

Так же в работе были исследованы различные формы полученных сорбентов (Рисунок 2.3). От сорбентов с содержанием угля пришлось отказаться, так как уголь выступал одним из конкурентов для полученных полимеров.



а)

б)



в)

г)

Рисунок 2.3 – примеры полученных полимеров, а) круглой формы, б) цилиндрической формы, в) круглой формы, образец, модифицированный углём.

### 2.3 Методики исследования поверхности.

Поверхностную структуру полимера исследовали с помощью зондового микроскопа Solver P47H (Рисунок 2.4), но впоследствии пришлось

отказаться от этой идеи в виду сильного разброса по твёрдости полученных образцов, а именно в том, что зонд в режиме контактного сканирования перемещается непосредственно по изучаемой поверхности, в нашем случае такие замеры получились только с наиболее упругими образцами, в остальных случаях получилось загрязнение зонда и как следствие отображение недействительных данных.



Рисунок 2.4 – общий вид микроскопа Solver P47H

Вязкость измерялась на вискозиметре Brookfield DV2T особенности которого будут описаны далее. Исследование на вязкость проводились с одной лишь целью: определение времени полимеризации точным способом,

а не способом подбора. Отсюда были получены изначальные данные, а также данные при использовании некоторых примесей. Проанализировав ситуацию и ввиду сильного различия образцов, было принято унифицированное решение о процессе полимеризации. Смысл состоял в том, что ещё не полимеризованный раствор со всеми включающими, помещался в вытяжной шкаф выполняющим роль печи (Рисунок 2.5) под 115 °С. Время в свою очередь варьировалось от двух составляющих, твёрдые примеси ускоряли полимеризацию, жидкие примеси напротив замедляли. В обычных условиях требуется 30 минут при данной температуре, чтобы прошёл процесс полимеризации, но с учётом различий в химическом составе среднее время варьировалось от 30 до 60 минут, а далее образцы либо остывали в печи до полной полимеризации, либо их можно было уже извлекать.



Рисунок 2.5 - Сушильный шкаф

## 2.4 Методика обработки образцов, и исследование пористости

После извлечения образцов, их поверхность очищалась от выпавших в осадок твёрдых примесей, изначально полимер не имеет никаких осадков, и он кристально прозрачен. После механической очистки, образцы помещались в водные ванны с целью растворения твёрдых примесей из образцов. Этот процесс может протекать различное количество времени, цель которого максимально очистить образец от вымываемых веществ. Есть несколько видов данного процесса, всех их объединяет наличие образца в водной среде, отличия же состоят в термомеханических условиях окружающей среды:

- Первый вариант представляет из себя самый медленный среди остальных, основной смысл которого в простом помещении полимера в водную среду на сутки.

- Второй вариант заключается в том, что помимо помещения образца в водную среду, полимер подвергается термической обработке – а именно нагреву ёмкости в которой находится образец вместе с водой.

- Третий вариант состоит из второго, но вода уже нагревается до температуры кипения.

- Четвёртый вариант использует ультразвуковую ванну для более обширного воздействия воды на образец

- Пятый вариант включает четвёртый, но помимо ультразвуковых колебаний, ванна ещё подогревается.

В каждом варианте по прошествии определённого времени необходимо сменять воду, ввиду её насыщенности растворимыми веществами.

После каждой процедуры образцы помещаются в печь под 70 °С на несколько суток, по прохождению которых проводилась проверка поверхности полимера на наличии выпадения осадка. В случае отсутствия осадка, проводился дополнительный цикл промывки и просушки чтобы гарантировать максимальную степень очистки.

Существовала вероятность пересушить образец в процессе просушки, что в свою очередь влияло на пористость, полимер склеивался, тем самым заполняя поры, что в свою очередь уменьшает сорбционную ёмкость образца. Поэтому было принято решение сушить образцы при не высоких температурах, но продолжительно.

Полученные образцы уже подвергались исследованиям. Всего было рассмотрено 3 основных направления исследований.

Основные исследования:

1) Исследование сорбции модального загрязнителя в виде метиленовой синий

2) Исследование сорбции модального загрязнителя в виде фенола

3) Исследование сорбции воды из масел

Исследований на пористость образцов, проводилось исключительно для образцов, показавших наилучшие результаты, это делалось в связи с высокой загрузкой измеряющего прибора. Пористость полученных полимеров изучалась методом БЭТ Thermo Scientific Surfer (Рисунок 2.6). Химический состав анализировался с помощью EDX 8000 Shimadzu (Рисунок 2.7).



Рисунок 2.6 – Thermo Scientific Surfer



Рисунок 2.7 - EDX 8000 Shimadzu

## 2.5 Методики работы с приборами для анализа результатов на сорбцию

Спектрофотометр ПЭ-5400В (Рисунок 2.8) используют в фотометрических методиках количественного анализа, следуя лабораторным требованиям различных отраслей народного хозяйства. Его применяют для контроля состава почвы, воздуха, воды, а также при анализе металлов и сплавов, хим. продукции и других веществ. Спектрофотометр имеет химически стойкий корпус с брызгозащитной клавиатурой, что обеспечивает большой срок его эксплуатации в агрессивных средах. Данный прибор позволяет автоматически рассчитывать концентрации анализируемых проб и сохранять в памяти до 50 массивов данных. Ниже (Таблица 2.1) отражены технические характеристики. На информативном высококонтрастном дисплее одновременно отображаются значения и оптической плотности, и коэффициента пропускания и длины волны. Спектрофотометр содержит в комплекте программное обеспечение для сбора и обработки результатов исследования на персональном компьютере. Присоединение происходит через USB порт. Прибор стабилен в показаниях и не требует проверки метрологических показаний. Для работы на спектрофотометре нет необходимости в дополнительной подготовке.

В ходе этой работы спектрофотометр использовался для исследования сорбентов.

Таблица 2.1. Технические характеристики спектрофотометра

Спектральный диапазон, нм	от 315 до 1000
Диапазон измерений спектральных коэффициентов направленного пропускания, %	от 0,1 до 99
Диапазон показаний спектральных коэффициентов направленного пропускания, %	от 0 до 200
Диапазон показаний оптической	от -0,3 до 3,0

плотности, Б	
Предел допускаемой абсолютной погрешности спектрофотометра при измерении коэффициентов направленного пропускания, %:	
- в спектральном диапазоне от 400 до 800, нм	±0,5
- в остальном спектральном диапазоне	±1,0
Погрешность установки длин волн, нм, не более	±1,0
Спектральная ширина щели, нм	4
Уровень рассеянного света (при $\lambda=340$ нм), %, не более	0,3
Габаритные размеры (ДхШхВ), мм	470×370×180
Масса, кг, не более	12
Потребляемая мощность, В·А, не более	35
Средний срок службы, лет	8
Наработка на отказ, ч, не менее	6400
Напряжение питания частотой (50±1) Гц, В	220+22 -33
Условия эксплуатации	
- диапазон температур окружающего воздуха, °С	от 15 до 30
- диапазон относительной влажности окружающего воздуха (при 25°С), % не более	80
- диапазон атмосферного давления, кПа	от 84 до 106



Рисунок 2.8 - Спектрофотометр ПЭ 5400

Вязкость жидкостей определяется при помощи приборов - вискозиметров. Их существует несколько типов различных по своей конструкции и принципу действия. Основными из них являются капиллярные вискозиметры, вискозиметры истечения и ротационные вискозиметры. Величина вязкости жидкости в последних вискозиметрах определяется по скорости вращения подвижного цилиндра при заданном крутящем или, наоборот, по крутящему моменту, вызывающему заданную скорость.

Вискозиметры ротационные DV2T (Рисунок 2.9), DV3T используют для измерений динамической вязкости жидкостей в лабораторных условиях. Они состоят из измерительного блока, набора роторов и штатива. Принцип работы вискозиметров Брукфильда ротационных DV2T, DV3T основана измерении крутящего момента ротора, создаваемого исследуемым продуктом. Изменение крутящего момента ротора определяется датчиком угла вращения по закручиванию измерительной пружины. Интервал измерения вязкости зависит от размера и формы применяемого ротора и скорости его вращения.

Данные приборы используют измерительные системы: дисковые шпиндели, системы цилиндр в цилиндре и системы конус-плита. Вискозиметры имеют сенсорный дисплей, который производит управление, ввод данных, вывод результатов измерений в системе СГС или в системе СИ.

Вискозиметры оснащены стандартными интерфейсами USB для подключения к компьютеру и для хранения результатов измерений на запоминающем USB Flashdrive накопителе. Имеется программное обеспечение, которое проводит расчет динамической вязкости в зависимости от измеренного крутящего момента. Загрузка программы осуществляется автоматически при включении вискозиметра, в момент загрузки отображается текущая версия программного обеспечения. Программа позволяет выбирать необходимый код измерительного устройства и скорость вращения. Вискозиметры имеют встроенное ПО, предназначенное для управления работой вискозиметров и процессом измерений, хранения и обработки полученных данных. RHEOCALC – это программа для автоматического отображения результатов измерения вязкости в реальном времени, передачи данных с прибора на ПК и вывода графиков в необходимом формате. Программа позволяет не только наглядно наблюдать процесс измерения в графическом виде, но и сохранить результаты для последующего анализа вязкости образца.

В этой работе вискозиметр использовался для анализа вязкости различных образцов композитов с течением времени.



Рисунок 2.9 - Вискозиметр DV2T

Чистота прозрачных водных растворов измерялась с помощью спектрофлуориметра (Рисунок 2.10), работающего на принципе флуоресценции - явление люминесценции называется феноменом определенных видов вещества, излучающего свет при поглощении различных энергий, без привлечения тепла. Вид свечения, который излучается при воздействии ультрафиолетовых или видимых лучей, называется фотолюминесценцией.



Рисунок 2.10 - RF-6000 Shimadzu

Флуоресценция и фосфоресценция, характерные для фотолюминесценции, обладают оттенками, отличными от отраженного или прозрачного цвета вещества, и излучают свет с более длинными длинами волн, чем облучаемый свет.

Известные примеры включают зеленый цвет, испускаемый красителем (эозином), который содержится в красных чернилах при дневном свете, и бледно-синий цвет, испускаемый фосфором, содержащимся в моющем средстве, прилипшем к поверхности рубашек.

В дополнение к видимому свету флуоресценция также испускается в рентгеновском, радиационном и катодно-лучевом спектрах, и они соответственно обозначаются как «рентгеновская люминесценция»,

«радиолюминесценция» и «катодолюминесценция». Отметим, однако, что свет, излучаемый светлячками, является результатом химической реакции в клетках между кислородом и люциферинном в присутствии люциферазы, которая называется процессом "хемилюминесценции".

Помимо всего прочего использовался спектрометр IRTraker-100 ИК-Фурье для ещё одной проверки результатов.

Спектроскопия наиболее информативный метод исследования состава вещества. Современные интерференционные спектрометры, которые работают с использованием преобразования Фурье, неотъемлемой их частью стал компьютер, позволяющий быстро выполнять вычисления. Благодаря им Фурье-спектрометры обеспечивают высокое разрешение, и превосходят оптические приборы по информативности.

Основное отличие Фурье-спектрометрии от классических методов оптической спектроскопии заключается в отсутствии диспергирующего элемента. В этом методе первым этапом происходит регистрация интерферограммы излучения, а в последующем с помощью Фурье-преобразования осуществляется вычисление спектра. Фурье-спектрометр способен одновременно регистрировать весь исследуемый спектр, что отличает его от других типов спектральных приборов. Фурье-спектрометры позволяют определять структурные характеристики полимеров и модификаторов.

ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 (Рисунок 2.11) предназначен для решения различных исследовательских задач и для качественного и количественного анализа объектов химической, автомобильной промышленности. Высокая чувствительность спектрометра (соотношение сигнал/шум 60000:1) позволяет проводить анализ следовых количеств примесей в различных образцах, несмотря на небольшую интенсивность интересующих полос в спектре. Спектральное разрешение IRTracer-100 равное 0,25 см<sup>-1</sup> обеспечивает высокую точность количественной идентификации полос в спектре. Инфракрасные спектры поглощения,

отражения или рассеяния несут чрезвычайно богатую информацию о составе и свойствах образца. Сопоставляя ИК-спектр образца со спектрами известных веществ, можно идентифицировать неизвестное вещество, определить основной состав полимеров.

В Фурье-спектрометре применяются персональные компьютеры, которые позволяют не только выводить информацию на внешний носитель, но и проводить обработку полученных спектров. Для управления ИК-Фурье-спектрометром используется программа FSpec, которая сначала получает интерферограммы, а затем преобразует их в спектр, проводит первичную обработку и представляет данные в графическом виде на экране монитора или принтере.

В ходе работы исследовали изменение спектра после сорбции.



Рисунок 2.11- Спектрометр IRTraker-100 ИК-Фурье

## 2.6 Выводы по разделу

В данном разделе были рассмотрены исследуемые полимеры и методика для их получения, а также оборудование на котором они исследовались.

### **3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ**

#### **3.1 Исследование полученных полимеров**

##### **3.1.1 Исследование особенностей в процессах, для получения образцов**

Как и в любой другой научной деятельности, пришлось столкнуться с препятствиями, которые замедляли продвижение исследований. Даже имея на вооружении уже известную методику получения стандартных образцов, озвученную ранее, и имея запас знаний зарубежных источников. Трудности представляли из себя отсутствие реагентов, и приборов для повторения уже известных экспериментов. В связи с чем, пришлось действовать по двум направлениям.

Первое направление представляло из себя теоретический анализ ситуации и прогнозирование результатов, тут необходимо было иметь понятие что будет получено после полимеризации и примерно какие свойства будет иметь.

Второе же направление было практическим и прямым продолжением первого, конечно же не без метода «Проб и ошибок», так как отсутствие результата есть тоже результат.

Перед получением образца, который уже являлся сорбентом необходимо было его модифицировать. Для этих целей было проведено не одно совещание по поводу правильной видимости результата. В итоге выбор пал на логичное, конечное содержание продуктов в образце, а именно процентное соотношение примесей к готовому продукту. Тут была модифицирована таблица по полимеризации, различие заключалось в упрощении и автоматическому пересчёту входящих веществ от общей массы полученного полимера.

Следующая кратковременная проблема, представляющая собой осаждение твёрдых примесей на дно (Рисунок 3.1) ёмкости для полимеризации, нарушая тем самым однородность полученного полимера, была вызвана двумя переменными.



Рисунок 3.2 – Осадок твёрдых примесей на дне полученного образца

- Первая переменная не столь существенная, но и она влияла на дальнейший полимер, а именно перемешивание до процесса полимеризации. В самом начале для получения первых данных использовалось ручное перемешивание, оно конечно вызывало неоднородность.

- Вторая переменная это длительность полимеризации. Изначально длительность полимеризации составляла 1-2 часа с учётом температуры в

70~90°C градусов. Не стоит забывать, как было озвучено ранее при добавлении жидких примесей раствор получался более текуч, и при повышении температуры его плотность уменьшалась за счёт чего частицы могли легче осесть на дно полимера.

Проведя ряд экспериментов, были исключены вышеописанные переменные, а именно при получении дальнейших образцов использовалась механическая мешалка (Рисунок 3.3), а для исключения осаждения примесей использовался другой режим, 115°C и 15 минут. Такая быстрая полимеризация гарантировала минимальное расхождение по однородности сверху и внизу полученного полимера.



Рисунок 3.3 - Механическая мешалка

Присутствовала проблема извлечения образцов из ёмкостей. Изначально использовались лабораторные пластиковые пробирки. Один из нескольких выходов для извлечения полимеров без модификации их состава это разрезание пробирки. Конечно же были случаи повреждения образцов (Рисунки 3.4, 3.5). Так же рассматривались и испытывались варианты с созданием стержня, через который можно было вытащить образец тут присутствовала вероятность разорвать образец если он был недостаточно прочным. В другом же случае применялась смазка маслом для стенок пробирки для более лёгкого извлечения, но тут уже идёт частичная модификация поверхности, так как до полимеризации в изначальном растворе могло раствориться некоторое количество масла. Эта проблема была решена, банальной заменой лабораторных пробирок на одноразовые стаканы. Из плюсов, которых хорошая теплопроводность за счёт тонких стенок, высокая температура плавления 130~140°C, низкая себестоимость.



Рисунок 3.4 – повреждённый образец при извлечении, стрелкой указано место отрыва



Рисунок 3.5 - повреждённый образец при извлечении, стрелкой указано место пореза

Следующая проблема заключалась опять в неоднородности полимера. Тут уже вступали в силу примеси, а именно избыток жидких. Ситуация выглядела следующим образом, при добавлении примесей, помимо предела растворимости, существует ещё один - предел модификации. Опытным путём было обнаружено что при превышении предела растворимости, жидкие примеси оставались в однородном состоянии внутри полимера, при нагреве они начинали кипятиться и как следствие устремлялись на единственную открытую поверхность, а именно вверх. Тут уже образовывались излишки этих жидкостей, которые модифицировали поверхность. Но у нас ещё был предел модификации. При соблюдении определённых пропорций можно было увеличить предел растворимости и

как следствие увеличить количество жидких примесей. Итого при определённых условиях можно увеличить количество примесей в образце без образования излишков жидкостей на поверхности. Выявленный предел модификации составляет 65% от общей массы, и он состоит не превышающего предела по жидкостям равном 20% и остатка из твёрдых веществ.

### 3.1.2 Преимущества

Одним из плюсов полученных полимеров стала много-разовость применения. Этот процесс заключался в насыщении сорбента. Далее насыщенный сорбент мог подвергаться одним из обнаруженных видов отчистки.

- Первый и самый долгий состоит из погружения сорбента в воду.
- Второй состоит из постоянного проведения воды через сорбент.

И тут возникают логичные вопросы:

- В чём же суть полученных сорбентов?
- Только ли, для накопления и переноса загрязнителей они нужны?

Отвечая на эти вопросы, можно привести пример из практики на очистных сооружениях. В большинстве случаев уже насыщенные сорбенты утилизируются вместе с загрязнителями в них, так как процесс их очистки дорогостоящ.

Итак, имеется многоразовый сорбент, который может производить десорбцию в водной среде. В случае сорбции воды из других растворов, тут проблем возникать не должно, так как воду можно извлечь банальной термической нагрузкой. В случае сорбции загрязнителей, и их дальнейшем десорбции в воду, понадобится дополнительное оборудование, например, перегонный куб, для испарения одних веществ из других. На выходе получается отдельно вода, отдельно растворённый ранее в ней загрязнитель, дальнейшая судьба которого зависит полностью от преследуемых целей.

Простота получения и извлечения уже сорбированных полимеров находится на конкурирующем уровне, они не рассыпаются и довольно таки упруги чтобы можно было непосредственно их извлечь. При использовании порошковых сорбентов, есть трудности их отдельной фильтрации, помимо всего прочего порошковые сорбенты оставляют примеси в водной среде.

### 3.1.3 Исследование сорбционной ёмкости

При проведении испытания было обнаружено что некоторые из образцов стали гидрофильными [13] и как, следовательно, стали впитывать воду. Имея в своём распоряжении не только исследовательский инвентарь, но и реактивы, была поставлена задача, получить образец максимальной сорбционной ёмкости. Для достижения которой было совмещено две методики:

- 1) Образование пор за счёт внедрения растворимых порошков в матрицу полимера.
- 2) Изменение свойств за счёт жидких примесей

Проведение экспериментов по выявлению максимальной сорбционной ёмкости, именно тут и пригодился предел модификации. Для данных экспериментов были подобраны разные условия для полноты картины.

В одном случае использовался открытый сосуд с водой, во втором случае использовался закрытый. По полученным данным было выявлено что время до максимальной сорбции составляет порядка 384 часов (Таблицы 3.1-3.3) это при определённых максимальных допустимых концентрация примесей. При более низких процесс сорбции продвигался медленнее. Стоит так же заметить, что погруженные в воду на длительный период дефектные образцы, повреждённые ранее при процедурах очистки от твёрдых примесей, а именно пересушенные, начинали восстанавливаться. Конечно не во всех случаях, но данный феномен позволил сократить процент брака, так как эти

эксперименты проводились ещё до выявления наилучших условий для получения полимеров.

Таблица 3.1 – изменение массы образцов с 0 по 22 час

Концентрация октанола, %	Изменение массы, %					
	0	2	4	6	8	22
0	0	7,2191	6,1665	6,8832	8,4584	15,2
5	0	22,926	26,88	34,216	42,425	76,121
7	0	14,189	17,422	20,391	25,2	48,555
10	0	22,651	24,847	32,75	41,41	85,916
12	0	36,56	50,127	64,913	76,835	135,19
17	0	29,548	37,17	49,312	59,146	110,36
Время, ч.	0	2,6667	4	6	8	22

Таблица 3.2 – изменение массы образцов с 50 по 216 час

Концентрация октанола, %	Изменение массы, %					
	50	72	144	168	192	216
0	22,792	28,287	35,924	40,373	42,956	44,494
5	131,63	163,27	269,18	301,74	365,7	383,65
7	96,21	122,17	201,18	239,53	309,22	381,08
10	164,84	215,44	310,97	360,86	389,56	451,94
12	213,35	267,63	452,86	483,75	539,94	591,16
17	176,02	223,12	370,42	425,46	519,81	619,34
Время, ч.	50	72	144	168	192	216

Таблица 3.3 – изменение массы образцов с 240 по 504 час

Концентрация октанола, %	Изменение массы, %						
	240	270	300	330	360	420	504
0	47,54	51,795	56,028	58,417	62,688	68,914	69,108
5	416,59	471,17	557,12	560,14	596,59	615,5	636,67

7	453,33	600,09	694,07	690,41	696,53	701,06	703,15
10	472,84	556,62	702,49	877,66	915,49	966,43	961,4
12	640,73	745,15	916,16	1006,6	1036,3	1070,8	1055,9
17	693,56	898,96	1486,5	1656,9	1635,3	1618,6	1603,8
Время, ч.	240	312	336	384	408	480	504

При изучение различных водорастворимых веществ, по таблицам растворимости, были выявлены претенденты. Одним из них выступал  $ZnCl_2$ . Хлорид цинка имел несколько плюсов среди которых огромная растворимости в воде, и высокая гигроскопичность. Как как показывали результаты все полимеры, полученные с использованием  $ZnCl_2$ , были выше на голову остальных.

Предварительно полимерная жидкость PDMS была получена путем смешивания базовой жидкости, связывающего агента и 1-октанола. Во всех случаях соотношение базовой жидкости и связывающего агента составляло 10: 1 по массе, а общая масса базовой жидкости и связывающего агента составляла 1,5 г. Концентрация 1-октанола варьировалась в диапазоне от 0% до 20% от общей массы продукта. Затем порошок хлорида цинка (2,7 г) диспергировался в растворе полимера путем механического перемешивания мешалкой размер частиц  $ZnCl_2$  достигал насыщения 3-20 мкм. Порошок  $ZnCl_2$  оставался в ПДМС в виде твердых частиц в качестве матрицы. Процесс изготовления схематически показан на (Рисунок 3.5). Для проверки подготавливались две дополнительные серии образцов:

(а) соединение без 1-октанола, но с различной концентрацией  $ZnCl_2$  (10-60% масс.)

(б) соединение без  $ZnCl_2$ , но с другой концентрацией 1-октанола (0-20% по массе).

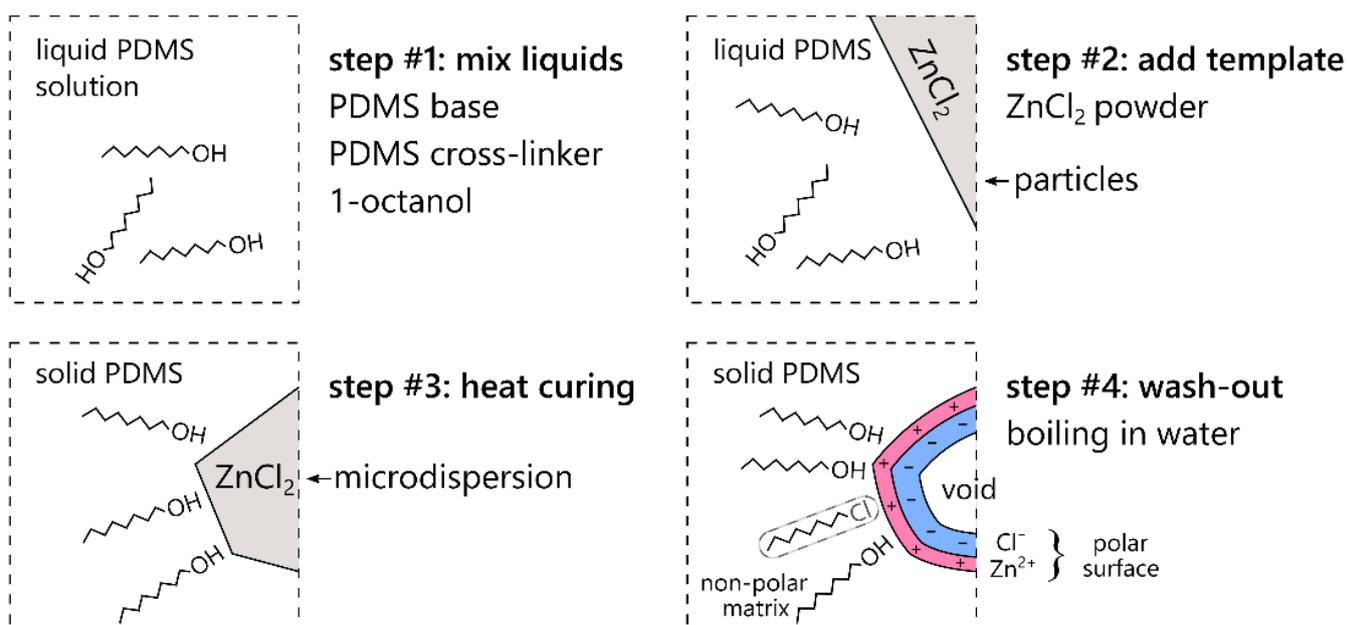


Рисунок 3.5 - Гидрофильная губка на основе ПДМС. Схематическое изображение процесса изготовления.

Полученные губки из ПДМС хранили в дистиллированной воде в герметично закрытой пластиковой ёмкости (Рисунок 3.6). Масса и объем губок контролировались в течение нескольких дней, пока эти параметры не достигли насыщения. Коэффициент вод поглощающей способности определяли, как отношение массы поглощенной воды к массе губки. Кроме того, мы провели дополнительные измерения высушенных образцов.

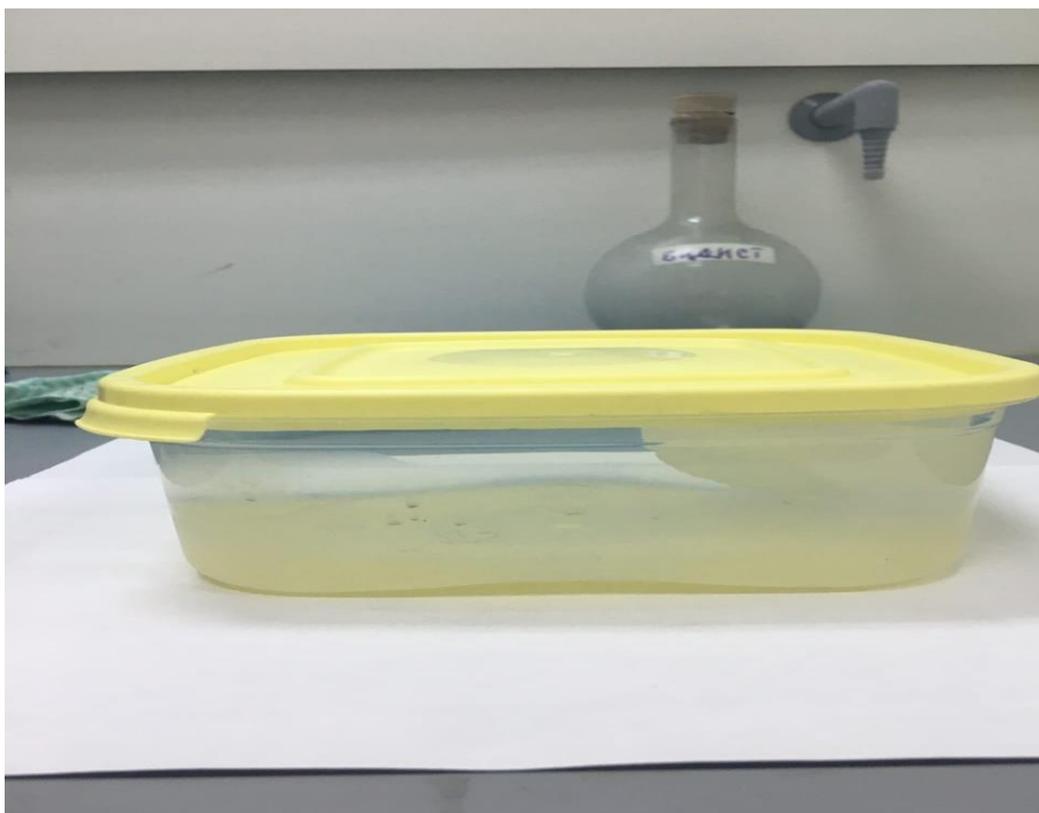


Рисунок 3.6 - Контейнер для сорбционного процесса

Плотность всех свежеприготовленных сухих образцов составляла  $0,62 \pm 0,14$  г / мл, что определяли по их массе и объему. Площадь поверхности сухих образцов достигала около  $0,2$  м<sup>2</sup> / г. Предварительный анализ EDX показал наличие цинка и хлора.

В тестах на сорбцию воды количество воды, поглощенной губками ПДМС, сильно зависело от концентрации 1-октанола в ПДМС (Рисунок 3.7, а). Для всех концентраций 1-октанола сорбционная способность воды была выше, чем у первичной ПДМС. Самая высокая сорбционная емкость (16 г воды на 1 г губки или 1600%) наблюдалась для губки, полученной с 17% 1-октанола. Этот результат значительно превышает типичные результаты 600–800%, сообщенные для существующих обезвоживающих агентов в литературе [20, 28]. Образцы с содержанием 1-октанола, превышающим 17%, не затвердевали и не использовались для испытаний на сорбцию воды. Соединения без 1-октанола или  $ZnCl_2$  не проявляли водопоглощения.

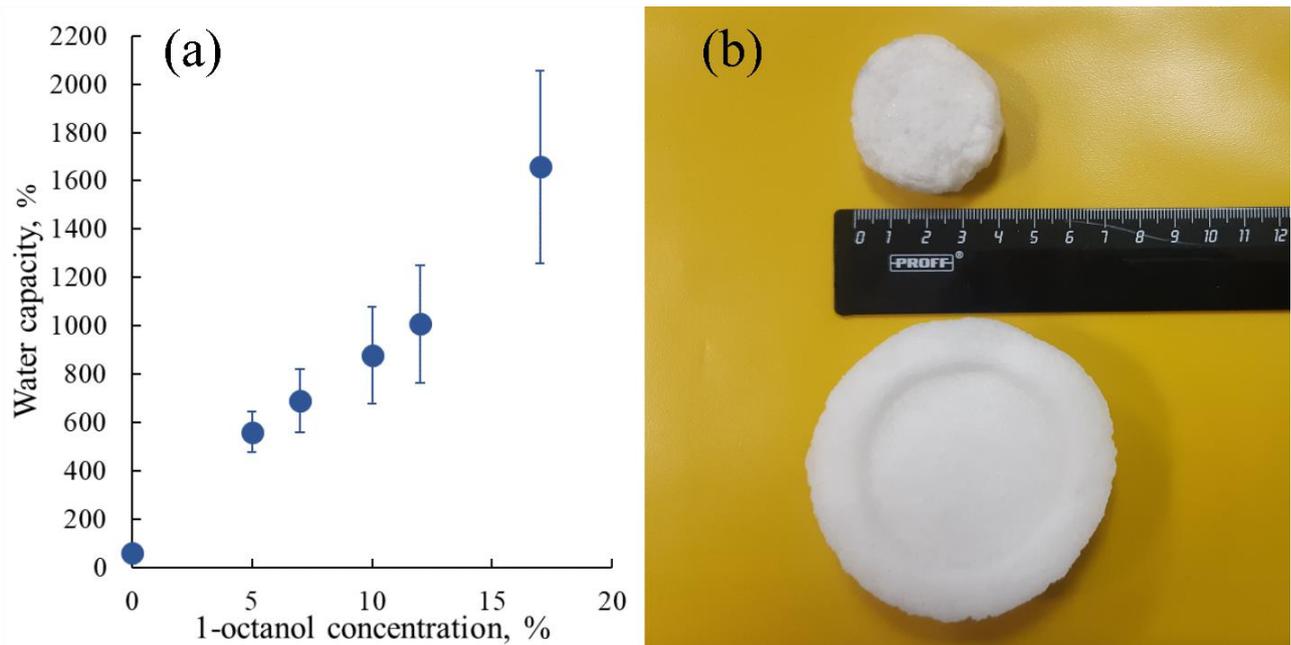


Рисунок 3.7 - Испытание водной сорбции гидрофильных губок ПДМС. (а) Зависимость водоемкости губки ПДМС от концентрации 1-октанола, используемого при его производстве. (б) Фотография набухания гидрофильной губки PDMS (17% 1-октанол рецепт), до и после сорбционного теста, и линейка в [см].

Низкая площадь поверхности, выявленная в тесте на пористость, и высокая способность к набуханию в воде позволяют предположить, что губка имеет «скрытую» пористость со склеенными каналами. Природа этого набухающего давления принципиально напоминает осмотическое давление, наблюдаемое в жидкостных системах с селективными мембранами. Когда губка погружается в воду, скрытые поры вынуждены открываться из-за ионного сродства полярных слоев к молекулам воды (Рисунок 3.8). Предполагается, что пары ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cl^-$  могут образовывать полярный бислой, который увеличивает смачиваемость полимера. Способность пар  $Zn^{2+}$  и  $Cl^-$  оседать в матрице PDMS сильно зависит от концентрации 1-октанола в рецептуре. Примечательно, что молекулы 1-октанола хорошо растворимы в PDMS благодаря своему неполярному органическому скелету, где  $ZnCl_2$

растворим в 1-октаноле. Получив вывод, что сам порошок  $ZnCl_2$  выступает в качестве шаблона для скрытой пористости и полярного фактора давления набухания, тогда как 1-октанол служит промежуточным агентом для растворимости  $ZnCl_2$  в матрице PDMS. Образец с 17% 1-октанола показывает, что угол контакта воды уменьшился значительно быстрее, чем образец без 1-октанола. Результаты повторяющихся испытаний после сушки оказались в тех же пределах, что и предыдущие измерения, что свидетельствует о возможности повторного использования материала. Так же результаты были опубликованы в статье [32].

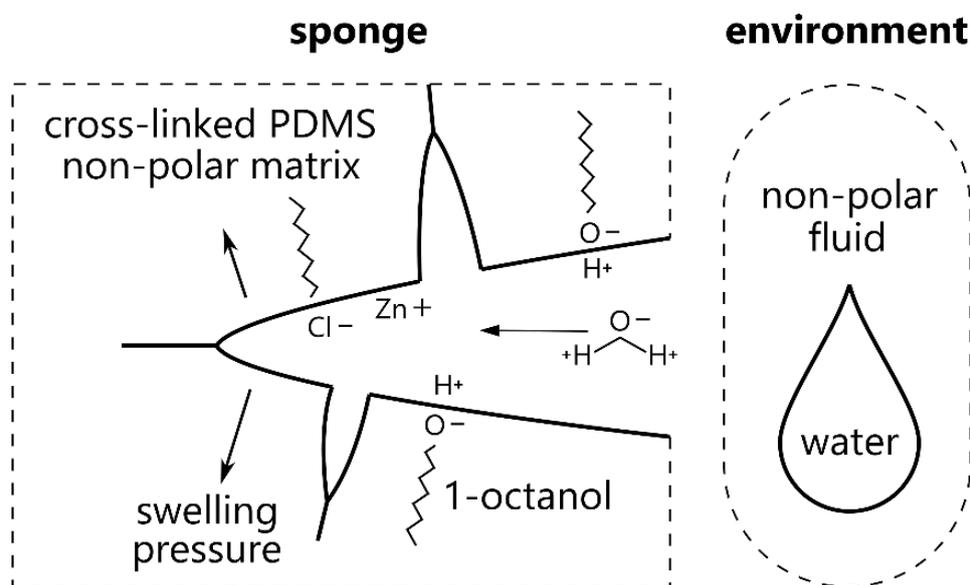


Рисунок 3.8. Набухание гидрофильной губки ПДМС в водосодержащей среде. Схематическое изображение процесса набухания, показывающее давление набухания, вызванное слоем с высокой полярностью.

Помимо  $ZnCl_2$  рассматривались и другие соли с основаниями Zn и Cl. В их числе  $ZnSO_4$ ,  $BCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NHCl$ .

Заменив изначальную соль на исследуемые, выяснилось, что при данных условиях ни один из них не похож на изначальный. Они обладали

сорбционной емкостью, не превышающей 2 первичных масс после получения образцов.

### 3.2 Исследования на сорбцию метиленовый синий

После проведённой подготовки, первым делом приступили к испытанию на сорбцию модального загрязнителя метиленовый синий. Выбор пал именно на этот тип загрязнителя ввиду некоторой особенности - он применяется для оценки очистки сорбентами воды. Для фиксирования результатов потребовалось прибегнуть к спектрофотометру. Подготовленный раствор не должен был превышать границ погрешности оборудования, поэтому опытным путём была получена концентрация метиленовый синий в 6 ppm (Рисунок 3.9), то есть 6 мг на литр воды.



Рисунок 3.9 – Концентрированный метиленовый синий 6 ppm

При проведении экспериментов использовалось 2 подхода:

- 1) Образцы погружаются в раствор метиленовый синий
- 2) Через образцы пропускают метиленовый синий с помощью насоса.

Используя первый вариант, образцы минимально сорбировали метиленовый синий, так же для сравнения было проверено с крупно и мелко дисперсным молотым углём, результаты были похожи. Поэтому в основном использовался второй вариант (Рисунок 3.10). Чтобы исключить погрешности в этом эксперименте и в дальнейших, будь то сорбция шланга,

или насадки, был отдельно прогнан раствор без полимера. После испытаний образцы так же подвергались очистке (Рисунок 3.11).

Наилучше показавший себя полимер был получен на основе этиленгликоля 10% (Рисунок 3.12).



Рисунок 3.10 - процесс сорбции метиленовый синий

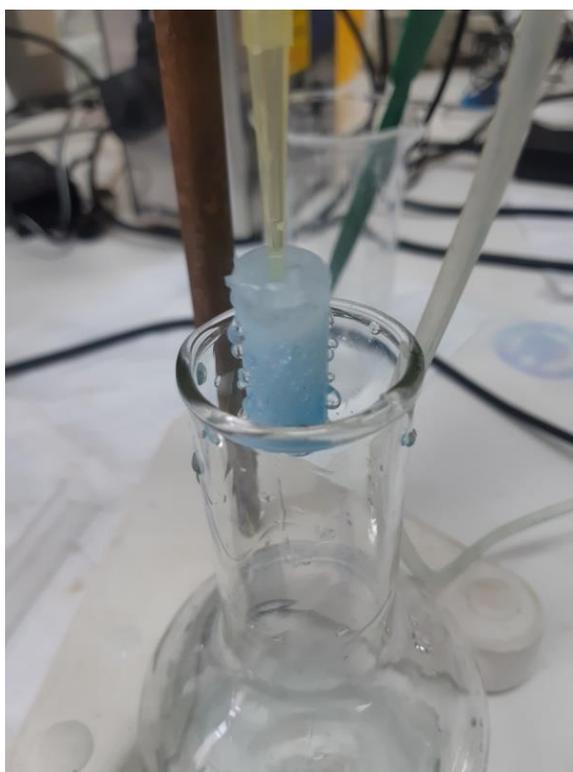


Рисунок 3.11 -Процесс промывки образца после сорбции метиленовый синий

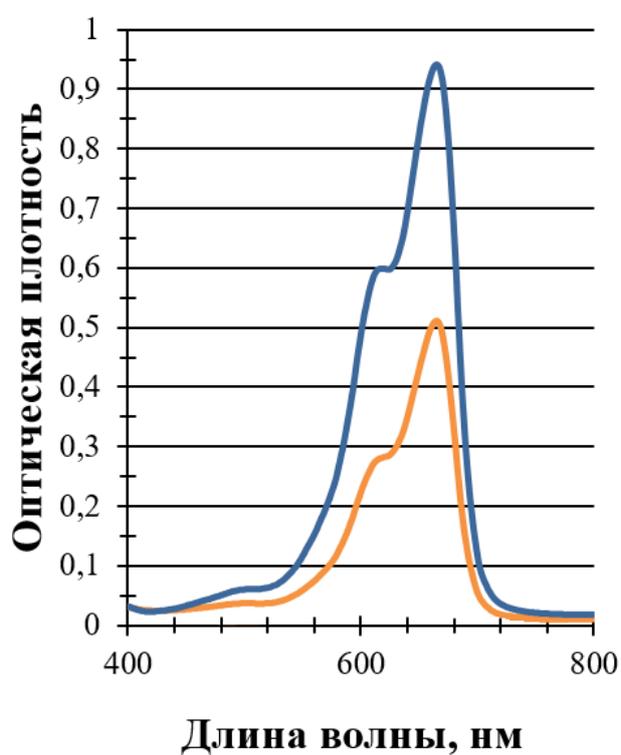


Рисунок 3.12 – График сорбции метиленовый синий, синим обозначена изначальная оптическая плотность, оранжевым после прохождения через образец.

### 3.3 Исследования на сорбцию фенол

После положительных результатов на сорбцию метиленовой сини, были предприняты эксперименты на сорбцию распространённого загрязнителя в производстве, а именно фенола. Для данного исследования был подготовлен модальный раствор фенола равный 1 ppm, то есть 1 мг на литр воды (Рисунок 3.13). Использовались те же методы пропускания модального раствора, как и при испытаниях с метиленовой сини. Отличие же заключалось в оборудовании, тут пришлось прибегнуть к спектрофлуориметру, и начальной его калибровке. Для этого были подготовлен изначальный раствор на феноле в 100 ppm, производился замер на приборе, и далее разбавляли полученный раствор в двое, до тех пор, пока не достигли наиболее приемлемого минимума (Таблица 3.4). В программном обеспечении спектрофлуориметра полученные данные автоматически выстраивались в кривую, с которой в дальнейшем и сравнивались уже измеряемые данные.

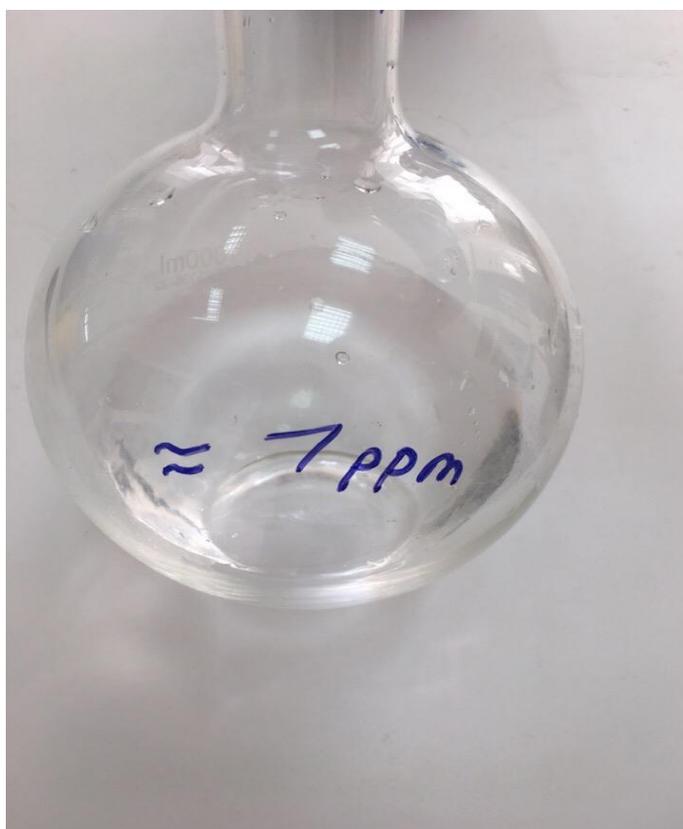


Рисунок 3.13 – Ёмкость, содержащая в себе раствор фенола 1 мг/л

Таблица 3.4 – Концентрация фенола в воде, ppm, использованные для калибровки спектрофлуориметра

ppm	ppm (продолжение)
100	0,7813
50	0,3906
25	0,1953
12,5	0,0977
6,25	0,0488
3,125	0,0244
1,5625	0,0122

Подготовив спектрофлуориметр, уже проводились непосредственно эксперименты.

Исследования показали, что в отличии от метиленовый синий, нахождение образцов в модальном растворе давало уже видимый результат, но в разы медленнее чем пропуск раствора через полимер.

Во время экспериментов на сорбцию фенола, был обнаружен  $ZnCl^2$ . Этот порошок сильно подтолкнул исследования, а именно почти сразу был получен образец на 1.4 бутандиоле имеющий в своём составе и  $ZnCl^2$ . При исследовании группы данных полимеров с единственным отличием в содержании 1.4 бутандиола был выявлен лидер (Рисунок 3.14).

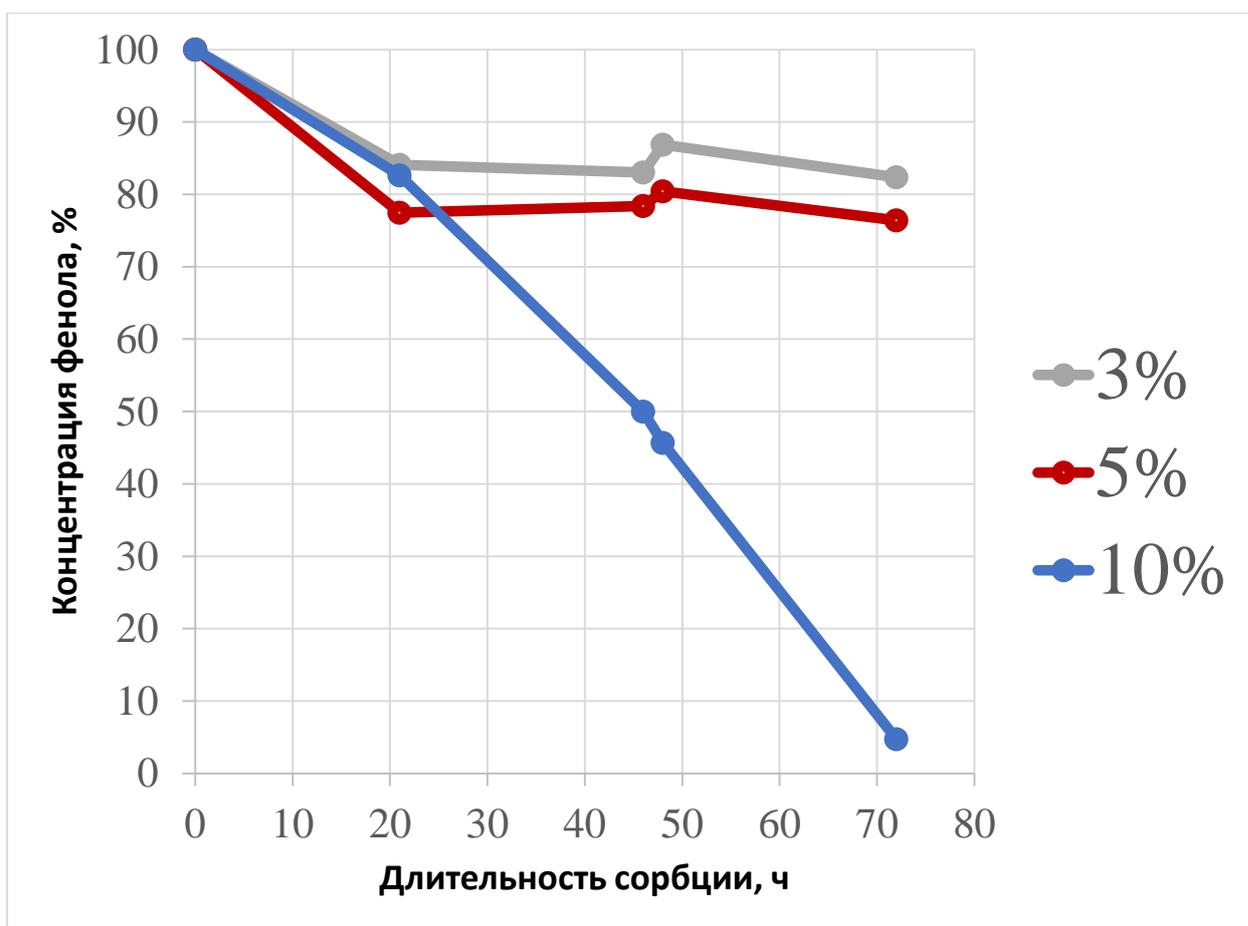


Рисунок 3.14 – График зависимости сорбции фенола от времени

### 3.4 Исследования на сорбцию воды из масел

Как описано выше, были обнаружены гидрофильные свойства полимеров, поэтому начали параллельно проводить испытания с водосодержащим маслом. Данный вид эксперимента отличался от предыдущих, так как требовал дополнительную установку (Рисунок 3.15) для проверки результата в соответствии с ГОСТом [5].

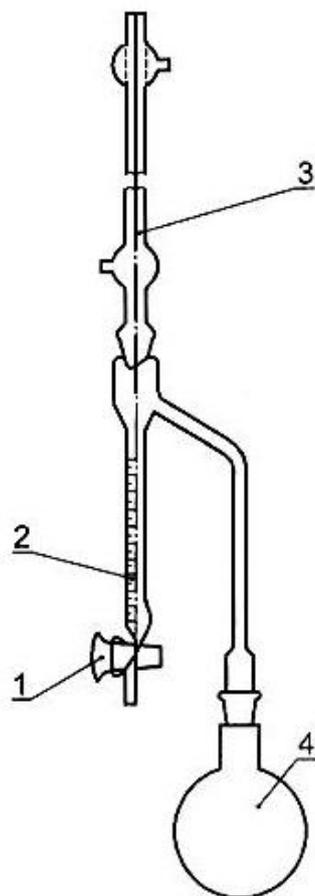


Рисунок 3.15 - Аппарат со стеклянным сосудом для перегонки, цифрами обозначены: 1 - кран; 2 - ловушка; 3 - конденсатор; 4 - стеклянный сосуд

Полученные образцы были испытаны в процессе осушения обводненного трансформаторного масла с содержанием воды 0,5% масс. Образцы были испытаны в качестве фильтрующей мембраны. Масло на ходе после фильтрации не содержало в себе примесей воды.

Предлагаемый способ привлекателен для применения в нефтедобыче и реформинге. Он выигрывает от высокой эффективности и того факта, что сорбент имеет объемную форму, что позволяет легко отделять его от масла без использования фильтров, в отличие от порошковых обезвоживающих агентов.

### 3.5 Выводы по разделу

В данном разделе рассмотрены результаты исследований, а также комментарии к ним.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Сорбция на метиленовый синий проводилась с целью подтверждения выбранного направления исследований, в данном случае наилучшим оказался полимер, содержащий этиленгликоль

2. Для сорбции модальных загрязнителей использовались различные переменные в процессе полимеризации, в каждом случае, среди которых в лидеры выбились определённые химические составы: для сорбции фенола наилучшим оказался полимер, содержащий 1.4 бутандиол, а для сорбции воды из масел, а также имеющий наибольшую сорбционную ёмкость октанол-1.

3. Во всех случаях прослеживается зависимость, смысл которой состоит в том, что в случае повышения концентрации спиртосодержащих растворов в полимере, это приводит к усилению сорбционных свойств до определённого момента.

4. Использование полученных полимеров в целях сорбции фенола позволяет заикливать жизненный цикл фенола, что в свою очередь благополучно влияет как на производство, так и на окружающую среду в целом.

5. Исследования сорбции на модальных загрязнителях показывают потенциал полученных полимеров, возможности улучшения, а также простоту в эксплуатации.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Автухович, И. Е. Биологический способ очистки субстрата, составленного на основе ОСВ, Актуальные проблемы современной науки. - 2012. - № 1. - С. 132-135.
2. Анисимов, Д. В. Удаление фосфора из сточных вод, Экология производства. - 2012. - № 6. - С. 50-54.
3. Брай И.В. Регенерация трансформаторных масел. Химия, М, 1972. 7. Справочник нефтепереработчика.
4. Голицын, А. Н. Основы промышленной экологии, Москва: Academia, 2004. - 239 с.
5. ГОСТ Р 51946-2002 Нефтепродукты и битуминозные материалы. Метод определения воды дистилляцией.
6. Коваленко В.П. Загрязнения и очистка нефтяных масел. Химия, М, 1978. Н.В. Кельцев. Основы адсорбционной техники. Химия, М, 1984.
7. Ложниченко О. В., Волкова И. В., Зайцев В. Ф. Экологическая химия, Москва: Академия, 2008. - 264 с.
8. Самыгин, В. Д. Процессы и аппараты очистки сточных вод, Москва: Издательский дом МИСиС, 2009. - 222 с.
9. Шашкин П.И. Регенерация отработанных нефтяных масел. Химия, М, 1960.
10. Щашкин П.И., Брай И.В. Регенерация отработанных нефтяных масел. Химия, М, 1970.
11. Augier F, Boyer C, Vassieu M (2008) Liquid Drying by Solid Desiccant Materials: Experimental Study and Design Method. Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP 63:713–722. <https://doi.org/10.2516/ogst:2008030>

12. Chen S, Zhuo B, Guo X (2016) Large Area One-Step Facile Processing of Microstructured Elastomeric Dielectric Film for High Sensitivity and Durable Sensing over Wide Pressure Range. *ACS Appl Mater Interfaces* 8:20364–20370. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b05177>
13. Dorogin L. M., Sosnin I. M., Akimov E. G., Agenkov V. I. Adhesion of polydimethylsiloxane during molecular cross-linking. *Letters on Materials* 9 (1), 2019 pp. 58-63
14. Eaves DE, Sewell PR (1964) Drying Liquid Hydrocarbons Using Adsorptive Agents. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 3:361–365. <https://doi.org/10.1021/i260012a016>
15. Han J-W, Kim B, Li J, Meyyappan M (2013) Flexible, compressible, hydrophobic, floatable, and conductive carbon nanotube-polymer sponge. *Appl Phys Lett* 102:051903. <https://doi.org/10.1063/1.4790437>
16. Hickman R, Walker E, Chowdhury S (2018) TiO<sub>2</sub>-PDMS composite sponge for adsorption and solar mediated photodegradation of dye pollutants. *Journal of Water Process Engineering* 24:74–82. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.05.015>
17. Kang S, Lee J, Lee S, et al (2016) Pressure Sensors: Highly Sensitive Pressure Sensor Based on Bioinspired Porous Structure for Real-Time Tactile Sensing (*Adv. Electron. Mater.* 12/2016). *Advanced Electronic Materials* 2:. <https://doi.org/10.1002/aelm.201670065>
18. Khataee AR, Pons MN, Zahraa O (2009) Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials* 168:451–457. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.052>
19. Lee H, Yoo J-K, Park J-H, et al (2012) A Stretchable Polymer–Carbon Nanotube Composite Electrode for Flexible Lithium-Ion Batteries: Porosity Engineering by Controlled Phase Separation. *Advanced Energy Materials* 2:976–982. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100725>

20. Lee P, Rogers MA (2013) Phase-Selective Sorbent Xerogels as Reclamation Agents for Oil Spills. *Langmuir* 29:5617–5621. <https://doi.org/10.1021/la400805c>
21. Li X, Li Y, Huang Y, et al (2017) Organic sponge photocatalysis. *Green Chem* 19:2925–2930. <https://doi.org/10.1039/C6GC03558B>
22. Li Z, Zhong L, Zhang T, et al (2019) Sustainable, Flexible, and Superhydrophobic Functionalized Cellulose Aerogel for Selective and Versatile Oil/Water Separation. *ACS Sustainable Chem Eng* 7:9984–9994. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01122>
23. Liang C, Liu Q, Xu Z (2015) Synthesis of Surface-Responsive Composite Particles by Dehydration of Water-in-Oil Emulsions. *ACS Appl Mater Interfaces* 7:20631–20639. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05093>
24. Liang C, Liu Q, Xu Z (2016) Dewatering Bitumen Emulsions Using Interfacially Active Organic Composite Absorbent Particles. *Energy Fuels* 30:5253–5258. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00228>
25. Lin C, He G, Dong C, et al (2008) Effect of Oil Phase Transition on Freeze/Thaw-Induced Demulsification of Water-in-Oil Emulsions. *Langmuir* 24:5291–5298. <https://doi.org/10.1021/la704079s>
26. Liu W, Chen Z, Zhou G, et al (2016) 3D Porous Sponge-Inspired Electrode for Stretchable Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* 28:3578–3583. <https://doi.org/10.1002/adma.201505299>
27. McCall WR, Kim K, Heath C, et al (2014) Piezoelectric Nanoparticle–Polymer Composite Foams. *ACS Appl Mater Interfaces* 6:19504–19509. <https://doi.org/10.1021/am506415y>
28. Ong CC, Sundera Murthe S, Mohamed NM, et al (2018) Nanoscaled Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) Using Carbon Nanotubes for Enhanced Oil and Organic Solvent Absorption. *ACS Omega* 3:15907–15915. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01566>

29. Park J, Wang S, Li M, et al (2012) Three-dimensional nanonetworks for giant stretchability in dielectrics and conductors. *Nat Commun* 3:916. <https://doi.org/10.1038/ncomms1929>
30. Shin JH, Heo J-H, Jeon S, et al (2019) Bio-inspired hollow PDMS sponge for enhanced oil-water separation. *J Hazard Mater* 365:494–501. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.078>
31. Song E, Kang B, Choi HH, et al (2016) Stretchable electronics: Stretchable and Transparent Organic Semiconducting Thin Film with Conjugated Polymer Nanowires Embedded in an Elastomeric Matrix (*Adv. Electron. Mater.* 1/2016). *Advanced Electronic Materials* 2:.. <https://doi.org/10.1002/aelm.201670002>
32. Vlasov S., Dorogin L. M., Sosnin I. M., Akimov E. G., Agenkov V. I. Hydrophilic polydimethylsiloxane-based sponges for dewatering applications. *Materials Letters* 263:127278
33. Zhang S, Guo J, Ma X, et al (2017) Smart PDMS sponge with switchable pH-responsive wetting surface for oil/water separation. *New J Chem* 41:8940–8946. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01067B>
34. Zhao X, Li L, Li B, et al (2014) Durable superhydrophobic/superoleophilic PDMS sponges and their applications in selective oil absorption and in plugging oil leakages. *J Mater Chem A* 2:18281–18287. <https://doi.org/10.1039/C4TA04406A>
35. Zhu D, Handschuh-Wang S, Zhou X (2017) Recent progress in fabrication and application of polydimethylsiloxane sponges. *J Mater Chem A* 5:16467–16497. <https://doi.org/10.1039/C7TA04577H>

