

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 17

Москва
2023

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVII,
№ 17 (279). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 177 с.

В сборнике "Успехи в химии и химической технологии» опубликованы статьи по актуальным вопросам в области синтеза и исследованию свойств новых химических соединений и материалов, создания современных химических технологий и эффективных производств на их основе. Представленные в статьях результаты были предметом обсуждения на IV Межвузовской конференции молодых ученых с международным участием "Новые материалы и химические технологии", проведенной в декабре 2023 года на факультете Физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов (РУДН) и РХТУ имени Д.И. Менделеева при участии МГТУ имени Н.Э. Баумана.

Особое внимание в представленных публикациях уделено вопросам получения новых экологически чистых материалов и созданию новых каталитических систем для высокоэффективных химических технологий в области переработки невозобновляемых и возобновляемых природных ресурсов, утилизации парниковых газов и химических отходов.

Сборник находится в открытом доступе, научные статьи включены в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) на платформе Elibrary.ru.

Материалы сборника представляют интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химического профиля вузов, занимающимися исследованиями в области химии и химической технологии.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Кази́ев Г.З., Степнова А.Ф., Хи́нонес С.Х., Коротеев М.П., Коротеев А.М., Поздеев А.О. Получение эффективного сорбента для сбора нефтепродуктов путем переработки отходов растительного сырья.....	7
Хейн Тху Аунг, Аверина Ю. М., Колесников А.В., Челноков В.В. Влияние природы флокулянтов и электролита в процессе электрофлотационного извлечение смеси гидроксидов металлов.....	9
Крючкова Т.А., Малышев Д.Н., Муштаков А.Г., Кази́ев Г.З. Синтез и практическое использование катализаторов на основе GdCoO₃ для глекислотеой конверсии метана	11
Божко А.А., Боева А.В., Почиталкина И.А. Ингибирующее действие люминофора на кристаллизацию сульфата кальция.....	14
Самохин Н.А., Поликуров П.И., Почиталкина И.А. Кристаллизация сульфата кальция в присутствии люминофора	16
Фролова А.В., Куликова С.А., Винокуров С.Е. Фазовый состав и водоустойчивость натрий-алюмо-железофосфатного стекла при варьировании структурообразующих компонентов.....	18
Рагузина А.А., Антропова И.Г., Магомедбеков Э.П., Буторова И.А. Свободнорадикальные реакции и антимикробная активность растворов эскулина в присутствии и отсутствие наночастиц	21
Блинова А.А., Золотов С.С., Костылева Е.В. Извлечение ионов меди из водных сред, содержащих оксиэтилендифосфоновую кислоту	25
Мыльникова А.Н., Московцев А.А., Колесов Д.В., Ощепков М.С. Оценка влияния гидродинамических условий, создаваемых потоком жидкости в микрофлюидном устройстве, на адаптацию эндотелиальных клеток к стрессовому воздействию.....	29
Семёнкин А.С., Кезикова Е.А., Хамраева Ш.К., Ощепков М.С. Синтез новых бифункциональных хелатирующих агентов к катиону галлия(III)	32
Любушкин Т.Г., Кузнецова С.М. Пирометаллургическая переработка кварц-лейкоксена с получением фотокатализатора со структурой псевдобрукита	35
Кузин Е.Н., Кузнецова С.М. Отходы металлургических производств – сырье для получения комплексных коагулянтов.....	37
Юркин М.Е., Аверина Ю.М., Маслик К.В. Проектирование чистых производственных помещений с применением IDEF0-моделирования.....	40
Зверева О.В., Аверина Ю.М., Заходякин Г.В., Рублева С.А. Основные вехи развития систем водоподготовки.....	43
Краснов Д.О. Электронные и транспортные свойства деформированных палладиевых нанотрубок ...	46

Журавлева О.С. Поведение ^{14}C - глюкозы, глицина, урацила в лесной подстилке дерново-подзолистой почвы	50
Кузнецова С. М. Исследование возможности использования пероксодисерной кислоты в качестве дезинфицирующего реагента	52
Юрасова О.В., Королева Е.О., Скуратова Е.А., Иванова А.В., Петрикова Н.В., Федоренко Н.Р. Извлечение кобальта, никеля и марганца из растворов переработки отработанных литий-ионных аккумуляторов экстракционными методами	54
Мешалкин В.П., Раткин И.М., Петухова Е.В. Сравнительный анализ эффективности генетического и муравьиного алгоритмов поиска минимального пути при оптимизации химико-технологических процессов.....	58
Немков А.Н., Петухова Е. В., Мавзютов А.Р. Электрохимическая защита нефтепромыслового внутрискважинного оборудования от коррозионного разрушения.....	61
Мешалкин В.П., Самошкин М.М. Современные проблемы систем центрального теплоснабжения в Российской Федерации и определение основных направлений развития в части интенсификации и энергоресурсоэффективности отрасли.....	65
Куценко А.С., Аверина Ю.М., Осипов Г.А. Перспективы цифровизации обращения с отходами в Российской Федерации	69
Ренжина В.И., Свистун М.С., Аверина Ю.М. Анализ возможного стратегического развития Чеченской Республики до 2035 года.....	72
Ренжина В.И., Аверина Ю.М. Анализ инфраструктуры порта Шаньдун в Китае и перспективы сотрудничества с Российской Федерацией	76
Ренжина В.И., Цакаева Л.И., Аверина Ю.М. Перспективы морского сообщения между Российской Федерацией и Китайской народной республикой в области транспорта бензинов.....	79
Ренжина В.И., Свистун М.С., Аверина Ю.М. Возможности реализации трансфера технологий в области нефтепереработки с Китайской Народной Республикой	82
Цакаева Л.И., Савинков С.В. Интегрированная логистическая поддержка производства автомобильных бензинов класса Евро-5	85
Ренжина В.И., Савинков С.В. Интегрированная логистическая поддержка производства лыжного инвентаря.....	88
Ренжина В.И., Свистун М.С., Цакаева Л.И., Заходякин Г.В. Применение программ Anylogic, Anylogistix и Loginom для оптимизации управления запасами на производстве	91
Цакаева Л.И., Аверина Ю.М. Проектирование сельскохозяйственного кластера чеченской республики.....	94

Цакаева Л.И., Аверина Ю.М. Разработка новых азиатских каналов распределения нефтепродуктов МНПЗ в рамках «БИЗНЕС-ФОРУМ "С.Т.А.Р.Т.-2023"»	97
Ренжина В.И., Свистун М.С., Цакаева Л.И., Лебедев М.Д., Аверина Ю.М. Стратегическое инновационное развитие чеченской республики на основе создания сельскохозяйственного кластера	100
Верхососова А.И., Безроднов И.А., Аверина Ю.М. Сценарии развития антропогенных выбросов углекислого газа в атмосферу	103
Чекурова С.С., Аверина Ю.М., Вартанян М.А. Технология производства мембран на основе корунда	106
Чекурова С.С., Аверина Ю.М., Болдырев В.С. Технология создания мембран на основе карбида кремния с селективными слоями	110
Аверина Ю.М., Рублева С.А. Использование онтологии как механизм управления в химическом производстве	113
Гусева Е.В., Фесик Е.В. Сравнительная оценка состава продуктов взаимодействия $[Rh_2(AcO)_4 \cdot 2H_2O]$ с Р(III)-производным каликс[4]резорцина в органических средах (этанол, ацетон) и исследование бактерицидных свойств в процессах биодеградации нефти	115
Бородин С.А., Алехина М.Б., Иванов А.Г. Модифицирование поверхности диоксида кремния органическими радикалами для селективного выделения аргона из воздуха	121
Косарева Е.О., Либерман Е.Ю. Никельсодержащие катализаторы на основе оксидов Ce-Zr-Al для кислородной конверсии метана	124
Хлусова К.С., Фионов Ю.А., Чуклина С.Г. Исследование методом ЭПР состояния ионов меди в сложнооксидных Cu/Al – Zr катализаторах превращения этанола	126
Шлома Д.И., Пичкунов Н., Дураков С.А., Флид В.Р. Каталитическое арилирование напряженных карбоциклических структур норборненового ряда на цеолитных и алюмосиликатных катализаторах	129
Юрьев Д.Ю., Хамдун Н., Белякина П.С., Ткаченко С.В., Ощепков М.С. Синтез и изучение спектрально-люминесцентных свойств производных 1,8-нафталимида, содержащих первичную аминогруппу	131
Фесик Е.В., Гусева Е.В. Получение высокодисперсного никеля в водных аммиачно-щелочных растворах (автоклавные условия)	135
Журавлева М.О., Богатов Н.А., Кузнецова Е.Ю., Пентюхин Е.И. Исследование применения низкочастотного виброакустического воздействия как способа предпосевной обработки семян	138
Гордионов И.А., Бродский В.А., Лебедев А.Е. Создание базы данных для решения проблемы подбора оборудования в сфере водоподготовки и очистки стоков	140

- Богатов Н.А., Пентюхин Е.И., Зоткин А.П., Савина А.С.
Исследование влияния низкочастотного виброакустического воздействия на процесс экстракции в гетерогенной системе143
- Козлова А.М., Пентюхин Е.И., Савина А.С., Халаджан Е.А.
Исследование влияния низкочастотного виброакустического воздействия на процесс интенсификации растворения аммиака в воде.....145
- Бельянская О.С., Ибрагимова К.Ю., Бородина Е.М., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чердниченко А.Г.
Исследование сложных оксидов $Gd(Ni,Fe)O_3$ в качестве катализаторов углекислотной конверсии метана.....147
- Ибрагимова К.Ю., Бельянская О.С., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чердниченко А.Г.
Влияние условий синтеза сложных оксидов $GdCoO_3$ на их физико-химические и каталитические свойства152
- Джессу Лубо Ивон Седрик, Хабте Хабен Хайте, Ткабо Тевельде Сахле, Чердниченко А. Г.
Исследование адсорбции паров бутилового спирта (бутанол-1) активированным углем156
- Ахмина П.В., Скворцова Л.Г., Квантришвили М.Г., Токарев В.П., Бородина Е.М., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чердниченко А.Г.
Эффект частичного и полного замещения $Ni \rightarrow Fe$ в $GdNiO_3$ на каталитические свойства в синтезе Фишера-Тропша159
- Зайцева Ю.М., Серомлянова К.А., Смирнова С.С., Муштаков А.Г., Вукайлович К., Маркова Е.Б.
Синтез каталитических систем для высокотемпературных органических реакций на основе высокоэнтропийных металлоорганических каркасных соединений.....164
- Муштаков А.Г., Анистратов Н.А., Чэн Ляньюе, Меджбур Бадреддин, Канин М., Маркова Е.Б.
1,3,5-бензолтрикарбоксилат иттрия-гольмия: синтез -состав-строение.....167
- Кадин Пауэлл О Джуан, Е.М. Бородина, Осман Мохамед Изелдин Абдалл, Т.Д. Дифеко, Т.А. Крючкова, Т.Ф. Шешко
Переработка парниковых газов в синтез-газ с использованием в качестве катализаторов сложных оксидов $Gd-Fe-Co$170
- Волков С., Михайлина Н.А., Салех Мохаммед Мокбел Салех, Михаленко И.И.
Адсорбция анионов хрома (VI) из водных растворов нанопорошками сложных оксидов $Al-ZrYb$, Допированных стронцием172

УДК 54.055

Казиев Г.З., Степнова А.Ф., Хинонес С.Х., Коротеев М.П., Коротеев А.М., Поздеев А.О.

Получение эффективного сорбента для сбора нефтепродуктов путем переработки отходов растительного сырья

Казиев Гарри Захарович – профессор, д.х.н. e-mail: gz.kaziev@mpgu.su

Степнова Анна Федоровна – доцент, к.х.н.

Коротеев Михаил Петрович – профессор, д.х.н.

Коротеев Александр Михайлович – доцент, к.х.н.

Поздеев Антон Олегович – профессор, д.х.н.

Московский педагогический государственный университет. 129164, Москва, ул. Кибальчича, 2, корп. 6, Российская Федерация.

Хинонес Саул Хольгуин – научный сотрудник, Автономный столичный университет Аскапоцалько. 02128 Мехико, ул. Сан Пабло Ксальпа 180, Сан Мартин Шочинауак, Аскапоцалько, Мексика. e-mail: hoqs41@gmail.com.

Рассмотрен способ получения эффективного сорбента для поглощения нефти и нефтепродуктов путем переработки древесных отходов лиственницы. Исследовано влияние условий ведения технологического процесса на выход получаемого целевого продукта. Полученный после активации угольный сорбент обладает высокой поглощающей способностью по отношению к нефтепродуктам и может быть использован для решения экологических проблем.

Ключевые слова: переработка отходов древесины, технология получения сорбентов, активированный уголь, сорбция нефтепродуктов

OBTAINING AN EFFECTIVE SORBENT FOR THE PETROLEUM PRODUCTS BY PROCESSING WASTE VEGETABLE RAW MATERIALS

Kaziev G.Z.¹, A.F.Stepnova¹, S.H.Quinones², M.P.Koroteev¹, A.M.Koroteev¹, A.O.Pozdeev¹

¹Moscow Pedagogical State University. 6, bldg. 2 Kibalchicha St. Moscow, 129164, Russian Federation.

²Universidad Autonoma Metropolitana (Azcapotzalco), México.

A method for obtaining an effective sorbent for the absorption of oil and petroleum products by processing larch wood waste is considered. The influence of the conditions of the technological process on the output of the resulting target product is investigated. The carbon sorbent obtained after activation has a high absorption capacity in relation to petroleum products and can be used to solve environmental problems.

Keywords: wood waste processing, sorbent production technology, activated carbon, sorption of petroleum products

Введение

Одним из важнейших видов возобновляемых природных ресурсов, характерных для нашей страны, является лес. Особый интерес представляет лиственница, которая широко произрастает на территории России. В нашей стране ежегодная заготовка этого вида древесины составляет более 30 миллионов куб.метров. Одной из ключевых проблем заготовки и переработки древесины является переработка образующихся отходов. Их доля может составлять более 40 % от общего количества переработанной древесины, что существенно снижает эффективность рассматриваемого процесса и создает предпосылки для создания новых технологий.

К сожалению, основная масса отходов от заготовки лиственницы в России также используется не рационально, создавая экологические проблемы. При этом известно, что в ходе комплексной переработки отходов лиственницы могут быть получены биологически активные соединения, такие как моно- и полисахариды, фенолы и флавоноиды, терпены, алкалоиды, порфирины, воск и другие важные химические соединения [1]. Они широко используются для производства различных технических изделий, конструкционных материалов, тепло- и шумоизоляторов, сорбентов, биологически активных добавок и лекарственных средств. Современный уровень развития химии и химической технологии

позволяет решать достаточно сложные технические проблемы, связанные с получением индивидуальных химических соединений из растительного сырья. Однако, комплексная переработка отходов лиственницы и выделение конечных химических продуктов в чистом виде является достаточно сложной задачей. В основу наших исследований были положены полученные нами и защищенные патентами результаты по комплексной переработке растительного сырья [2-5].

Экспериментальная часть

Одним из важных направлений переработки отходов растительного сырья является технология производства различного вида сорбентов для решения экологических проблем загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами. В ходе проведенных нами экспериментов было показано, что для этого процесса могут быть использованы отходы, образующиеся в ходе переработки древесины лиственницы. В качестве исходного сырья использовали древесную массу, влажность которой не превышала 20%. Для решения поставленной задачи проводили обработку древесной массы с использованием деионизированной воды во вращающемся пульсирующем аппарате (РПА, рис. 1), в псевдооживленном режиме. Обработку осуществляли в течение 3-5 минут, при частоте вращения ротора 3000 об/мин, при температуре 70-92 °С и массовом соотношении древесина-деионизированная вода (1:6).

Для выделения природных биологически активных веществ и смол полученную массу обрабатывали метил-трет.-бутиловым эфиром при температуре 50-55 °С. Далее сорбент на основе активированного угля получали из кавитированной древесной массы в

бескислородной среде в сушильном шкафу в присутствии йода (0,5 -1%) и серосодержащего реагента (в количестве 4-5% в пересчете на серу). Процесс проводили при температуре 225-250°С, в течение 45-60 минут с перемешиванием каждые 15 минут.

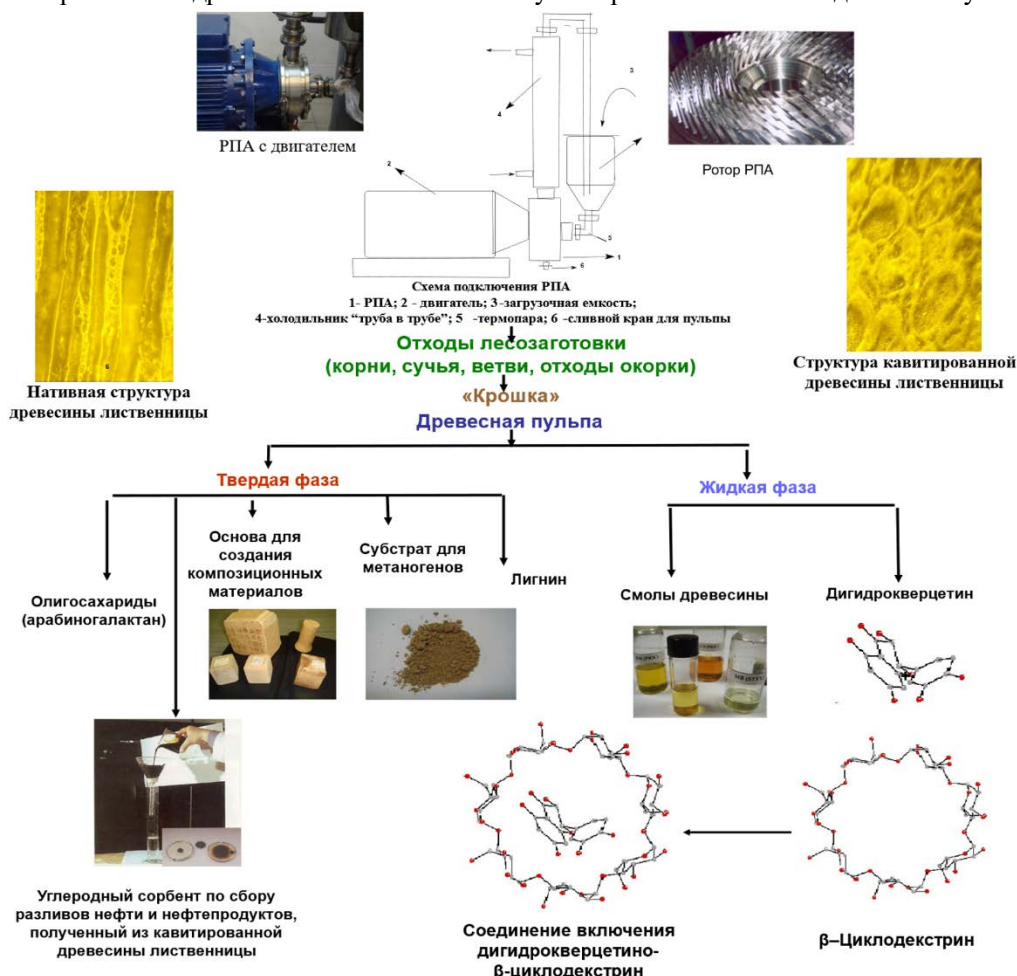


Рисунок 1. Схема процесса комплексной обработки отходов древесины лиственницы.

В ходе экспериментов было установлено, что эффективность последующих химических стадий получения сорбента во многом определяется степенью активации исходного сырья, которая зависит от продолжительности процесса кавитации. Активацию проводили в автоклаве с перегретым водяным паром. Выход сорбента на основе активированного угля составил около 50% в расчете на сухое вещество.

Заключение

В качестве конечного целевого продукта нами был получен активированный углеродсодержащий сорбент, представляющий собою черный кристаллический (с металлическим блеском) гидрофобный порошок с насыпной плотностью 310 кг/м³ и размером частиц 0,3-5,0 мм. Экспериментально было показано, что синтезированный сорбент обладает высокой сорбционной способностью по отношению к бензину А 93. При комнатной температуре 1 г сорбента способен поглощать до 4,5 г бензина при экспозиции 5-10 секунд.

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).

Список литературы

1. Sadrtidinov A.R., Ismagilova L.M., Mukhametzyanov R.R. Promising directions of processing illiquid wood biomass of logging and woodworking// Current directions of scientific research of the XXI century: theory and practice. - 2014. - Vol. 2, No. 2-3 (7-3). - P. 117-119.
2. Пат. RU № 2547107. Method of complex processing of larch wood. 2015. Teleshev A.T., Kaziev G.Z., Koroteev M.P., Koroteev A.M., Nifantiev E.E.
3. Пат. RU № 2118291. Method of continuous processing of carbon-containing raw materials and equipment for its implementation. 1998. Uminsky A.A., Kaziev G.Z., Bulatov G.G., Gorshenev V.N.
4. Nifantiev E.E., Koroteev M.P., Kaziev G.Z., Teleshev A.T. Matrosov T.S. Products of chemical modification of cavitated wood. Reports of the Academy of Sciences. 2012. - V. 443, №5. - P. 598-600.
5. Quinones S.H., Kaziev G.Z., Kirichenko O.A., Stash A.I., Stepnova A.F., De Ita A. Syntesis and study of aminomethyl dihydroquercetin dodecatungsten phosphate // The first conference of the series ChemWastChem. «Chemistry and complete processing of forest biomass» – 2010

УДК 546.6; 546.56; 546.76

Хейн Тху Аунг, Аверина Ю. М., Колесников А.В., Челноков В.В.

Влияние природы флокулянтов и электролита в процессе электрофлотационного извлечение смеси гидроксидов металлов

Хейн Тху Аунг, к.т.н., докторант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, spiritlay@yandex.ru

Аверина Юлия Михайловна, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой логистики и экономической информатики РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва, averina.i.m@muctr.ru

Колесников Артём Владимирович, к.т.н., доцент, И.О. заведующего кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Менделеева kolesnikov.a.v@muctr.ru

Челноков Виталий Вячеславович, д.т.н., профессор кафедры логистики и экономической информатики РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва, chelnokov.v.v@muctr.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, ул. Миусская пл., д. 9.

В данной статье исследовано влияние природы флокулянтов (анионного, катионного и неионогенного) на процесс электрофлотационного извлечение смеси гидроксидов тяжелых и цветных металлов (железо, никель, цинк, кобальт и медь) из растворов электролитов (NaNO_3 , Na_3PO_4 , Na_2CO_3). Доказано, что введение флокулянта не оказывает существенного влияния на эффективность выделения смеси гидроксидов тяжелых металлов, однако существенно упрощает работу с флотошламом (обезвоживание, перекачка и пр.)

Ключевые слова: очистка сточных вод; электрофлотация, тяжелые металлы, флокулянт.

Influence of the nature of flocculants and electrolyte in the process of electroflotation extraction of a mixture of metal hydroxides

Hein Thu Aung, Averina Yu. M., Kolesnikov A.V., Chelnokov V.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

This article examines the influence of the nature of flocculants (anionic, cationic and nonionic) on the process of electroflotation extraction of a mixture of hydroxides of heavy and non-ferrous metals (iron, nickel, zinc, cobalt and copper) from electrolyte solutions (NaNO_3 , Na_3PO_4 , Na_2CO_3). It has been proven that the introduction of a flocculant does not have a significant effect on the efficiency of separating a mixture of heavy metal hydroxides, but it significantly simplifies the work with flotation sludge (dewatering, pumping, etc.)

Key words: wastewater treatment; electroflotation, heavy metals, flocculant.

Введение

Сточные воды промышленных предприятий, представляют особую угрозу для окружающей среды, поскольку содержат широкий спектр загрязняющих веществ (песок, глину, ил, взвешенные вещества, кислоты, щелочи, нефтепродукты, соли тяжелых металлов, фенолы и т.д.). Данные вещества крайне токсичны для широкого круга гидробионтов, а также способны нанести серьезный ущерб здоровью человека.

Флокулянты применяются в целом ряде технологических процессов, требующих очистки воды от разных типов взвешенных веществ (песок, гидроксиды или карбонаты металлов и пр.). В частности, флокуляцию в сочетании с коагуляцией эффективно используют в молочной, нефтяной, горнодобывающей, металлургической, бумажной промышленности; при очистке питьевой воды, городских сточных вод и шахтных вод [1-2].

Использование коагулянтов/флокулянтов позволяет значительно увеличить размер дисперсных частиц, при этом для их выведения из водной среды необходимо применение таких операций как отстаивание или флотация (в том числе электрофлотацию).

Целью работы является исследование процесса электрофлотационного извлечения смеси

гидроксидов тяжелых и цветных металлов в различных электролитах Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 , Na_3PO_4 , Na_2CO_3 в присутствии флокулянтов различной природы.

Экспериментальная часть

Условия эксперимента: концентрация ионов Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} - 20 мг/л, ΣMe 100 мг/л; концентрация электролита - 1 г/л; флокулянтов - 5 мг/л; pH = 10; $J_v = 0.4$ А/л Для интенсификации процесса электрофлотации использовали флокулянты: катионный - PRAESTOL 859, анионный - PRAESTOL 2530, неионогенные - PRAESTOL 2500.

Очистка модельных сточных вод осуществлялась методом электрофлотации с использованием непроточной лабораторной установки по методике, описанной в литературе [3-4]. Концентрацию ионов металлов определяли атомно-адсорбционным методом в ЦКП им. Д.М. Менделеева, а также при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с магнитной плазмой [5].

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты электрофлотационного извлечения ионов металлов при времени очистки = 20 минут.

Таблица 1. Влияние флокулянта и фонового электролита на степень электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов металлов

Электролиты	Степень извлечения %					
	Флокулянт	Fe	Ni	Zn	Co	Cu
NaNO ₃	Без добавок	96	81	97	98	97
	PRAESTOL 859 (K)	87	97	85	95	99
	PRAESTOL 2530 (A)	90	96	98	96	95
	PRAESTOL 2500 (H)	92	96	96	99	99
Na ₃ PO ₄	Без добавок	17	37	4	4	6
	PRAESTOL 859 (K)	4	9	7	2	1
	PRAESTOL 2530 (A)	7	12	7	10	6
	PRAESTOL 2500 (H)	2	9	4	10	3
Na ₂ CO ₃	Без добавок	96	90	97	99	96
	PRAESTOL 859 (K)	86	97	97	97	95
	PRAESTOL 2530 (A)	96	98	97	99	98
	PRAESTOL 2500 (H)	68	98	98	98	95

Из данных таблицы 1 можно сделать следующие выводы:

- В нитрат-содержащем растворе вне зависимости от наличия флокулянта эффективность извлечения достигает 85-99% для всех металлов.

- Наличие в растворе фосфат-иона серьезно ингибирует процесс электрофлотационного извлечения как для чистой системы, так и с добавкой флокулянта. Данное явление можно объяснить образованием фосфатов металлов с размером 5 – 10 мкм и высоким отрицательным электрокинетическим потенциалом (-35 мВ - 40 мВ), что в свою очередь обуславливает высокую агрегативную устойчивость системы.

- Введение в карбонат-содержащий раствор катионного и неионогенного флокулянта приводит к снижению эффективности процесса электрофлотации, а добавка анионного флокулянта несмотря на отсутствие эффективности способствует образованию более крупных агрегатов, что значительно упрощает процесс обращения с флотошламом.

Список литературы

1. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Titanium-containing coagulants for foundrywastewater treatment // CIS «Iron and Steel Review». 2020. Vol. 20, N. 2. P. 66–69
2. Кузин Е. Н. Титансодержащие коагулянты в процессах очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. № 4 (84). С. 16-23
3. Хейн Т. А., Колесников В. А. Влияние природы ПАВ и флокулянта на электрофлотационный процесс извлечения смеси гидроксидов цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств // Гальванотех. и обр. поверхности. 2018. Т.16. № 4. С. 51-57.
4. Аунг Пьяе, Хейн Т. А., Колесников А.В. Влияние композиции фосфатирования Decordal на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al из промывных и сточных вод // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27. № 2. С.31-39.
5. Кузин Е. Н. Применение метода атомно-эмиссионной спектроскопии с СВЧ (магнитной) плазмой в процессах идентификации химического состава отходов сталеплавильного производства // Черные металлы», 2022 № 10. С. 79 - 82

УДК 544.47

Крючкова Т.А., Малышев Д.Н., Муштаков А.Г., Казиев Г.З.

Синтез и практическое использование катализаторов на основе $GdCoO_3$ для глекислотеой конверсии метана

Крючкова Татьяна Алексеевна – младший научный сотрудник, к.х.н., Московский педагогический государственный университет. 129164, Москва, ул. Кибальчича, 2, корп. 6., Российская Федерация; старший преподаватель, к.х.н., Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы, 117198, Москва, ул. Миклухл-Маклая, 6., Российская Федерация; e-mail: kryuchkova-ta@rudn.ru.

Малышев Даниил Николаевич – младший научный сотрудник, Московский педагогический государственный университет. 129164, Москва, ул. Кибальчича, 2, корп. 6., Российская Федерация.

Муштаков Антон Георгиевич – младший научный сотрудник, Московский педагогический государственный университет. 129164, Москва, ул. Кибальчича, 2, корп. 6., Российская Федерация; аспирант Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы, 117198, Москва, ул. Миклухл-Маклая, 6., Российская Федерация;

Казиев Гарри Захарович – профессор, д.х.н., Московский педагогический государственный университет. 129164, Москва, ул. Кибальчича, 2, корп. 6., Российская Федерация. e-mail: gz.kaziev@mpgu.su

Рассмотрен синтез и исследование свойств гетерогенных катализаторов на основе сложных оксидов $GdCoO_3$ со структурой перовскита методом золь-гель технологии. На примере реакции углекислотной конверсии метана показаны высокая каталитическая эффективность полученных материалов и перспективы их промышленного использования для получения синтез-газа.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, синтез катализаторов, исследование свойств катализаторов, углекислотная конверсия метана, получение синтез-газа.

SYNTHESIS AND PRACTICAL USE OF $GdCoO_3$ -BASED CATALYSTS FOR CARBON DIOXIDE CONVERSION OF METHANE

Kryuchkova T.A.^{1,2}, Malyshev D.N.¹, Mushtakov A.G.^{1,2}, Kaziev G.Z.¹.,

¹Moscow Pedagogical State University. 6, bldg. 2 Kibalchicha St. Moscow, 129164, Russian Federation, e-mail: gz.kaziev@mpgu.su

²Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia, 6 Miklukho-Maklay str., Moscow, 117198, Russian Federation.

The synthesis and investigation of the properties of heterogeneous catalysts based on complex $GdCoO_3$ oxides with a perovskite structure by sol-gel technology is considered. Using the example of the carbon dioxide conversion reaction of methane, the high catalytic efficiency of the obtained materials and the prospects for their industrial use to produce syngas are shown.

Keywords: heterogeneous catalysis, synthesis of catalysts, investigation of the properties of catalysts, carbon dioxide conversion of methane, syngas production.

Введение

Природный и нефтяной попутный газы являются наиболее ценными природными ресурсами для обеспечения человечества энергией и исходным промышленным сырьем. Развитие мирового газохимического сектора является перспективным и интересным технологическим направлением, реализация которого приводит к получению целого ряда важных промышленных продуктов, обладающих высокой добавленной стоимостью [1, 2].

Основную часть природного и нефтяного попутного газа составляет метан, который является первым членом гомологического ряда парафинов и представляет собою простую и термодинамически стабильную молекулу, в которой энергия связей C-H составляет 434 кДж/моль. Такая стабильность затрудняет активацию молекулы метана в известных процессах химической переработки газа и большинство технологий ориентировано на

использование температур выше 1000 °С. Многочисленные исследования в области термокаталитических технологий позволили предложить решения по более эффективной переработке нефтегазового сырья. Однако их практическое использование часто тормозится наличием жестких требований к свойствам используемых катализаторов (высокая термическая и химическая стабильность, низкая стоимость, высокий ресурс и эффективность работы) [3]. Таким образом, вопрос изучения и разработки новых каталитических систем, совершенствования уже используемых процессов и создание новых способов, направленных на получение из метана широкого ассортимента важных продуктов является актуальным. Целью данного исследования являлось продолжение работ по изучению особенностей протекания углекислотной конверсии метана на сложных оксидах

GdCoO₃ со структурой перовскита, полученных с помощью золь-гель метода [2-5].

Экспериментальная часть

Реакцию углекислотной конверсии метана на синтезированных катализаторах проводили в проточной установке в интервале температур 773-1223 К при атмосферном давлении и объемной скорости реакционной смеси 0,9 - 1,0 л/ч. Соотношение реагентов CO₂:CH₄ составляло 1:1, навеска катализатора во всех экспериментах была равна 0,1 г. Катализатор смешивали с кварцем в соотношении 1:5. Анализ реакционной смеси, прошедшей через слой катализатора, осуществлялся на хроматографе Кристалл 2000 М (газ-носитель – аргон, длина колонки - 2 м, диаметр – 3 мм, сорбент - Порapak Q) с использованием соединенных последовательно пламенно-ионизационного детектора и детектора по теплопроводности. При достижении стационарного состояния (постоянство площадей хроматографических пиков) определяли и рассчитывали такие каталитические характеристики, как конверсии метана и углекислого газа (X), селективность (S) и выход (Y) продуктов реакции. На Рисунках 5-6 представлены дифрактограммы сложных оксидов GdCoO₃, полученных золь-гель методом при различном времени прокаливания образцов в муфельной печи и методом соосаждения. Анализ РФА-спектра образца, время прокаливания которого составило 5 часов, показал, что «перовскитный» пик ($2\theta = 33,90^\circ$) имеет низкое значение относительной интенсивности, а 100%-ый пик находится в области с $2\theta = 28,56^\circ$, что говорит о частично сформировавшейся структуре перовскита и преобладании фазы Gd₂O₃. Также об «аморфности» структуры данного соединения можно говорить по «расплывчатой» форме дифракционных пиков. Увеличение времени прокаливания до 8-12 часов приводит к получению образцов с преимущественно перовскитной фазой, о чем свидетельствует наличие характерного 100-% пика в области $2\theta = 33,90^\circ$, с небольшими примесными количествами Gd₂O₃ ($2\theta = 28,56^\circ$). Отметим, что положение и интенсивность

этого пика не зависят от времени выдерживания образцов в печи.

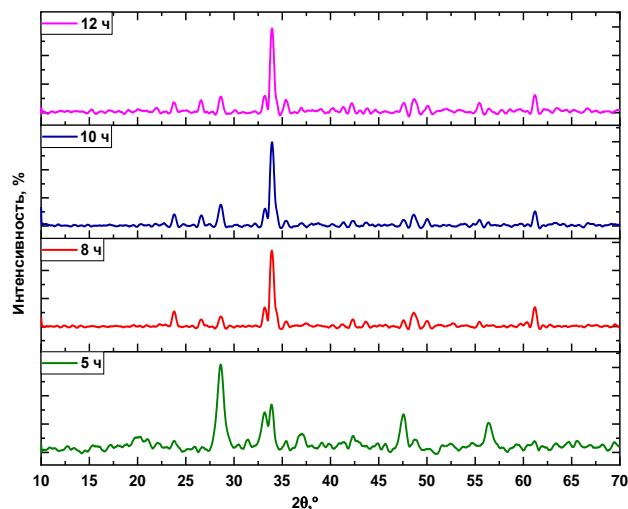


Рисунок 1. Дифрактограммы исследуемых образцов GdCoO₃, полученных золь-гель методом

На рисунке 2 представлены температурные зависимости конверсий метана и диоксида углерода, а также выходов продуктов реакции для сложного оксида GdCoO₃ (5, 8, 10, 12 ч). Видно, что существует некоторая корреляция «время прокаливания – каталитические характеристики», т.е. увеличение времени выдерживания образцов в печи ведет к сдвигу процесса УКМ в область более низких температур ($\Delta T \approx 100$ К). Самые низкие температурные показатели процесса наблюдаются на образце 12GCO: уже при 973 К конверсии реагентов превышают 80%, в то время как для 5GCO соответствующие значения X(CH₄) и X(CO₂) достигаются лишь при температуре 1100-1200 К.

Стоит отметить, что для образцов 10GCO и 12GCO ΔT -сдвига на температурных зависимостях конверсий реагентов практически не наблюдается. А при переходе в область более высоких температур для всех «золь-гель» образцов происходит выравнивание значений конверсий X(CH₄) и X(CO₂).

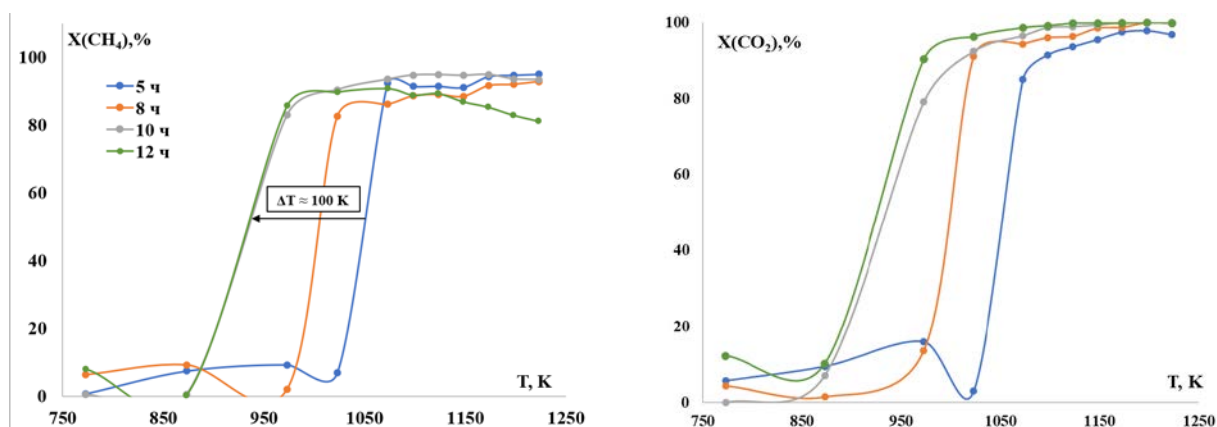


Рисунок 2. Температурные зависимости конверсий метана и диоксида углерода, выходов продуктов CO и H₂ для GdCoO₃ (золь-гель метод)

На рисунке 3 представлены температурные зависимости селективностей по водороду и монооксиду углерода в зависимости от времени прокаливания образцов. Для образца 10GCO при конечной температуре катализа ($T = 1223\text{ K}$) значения селективностей по CO и H_2 оказались равными $\approx 80\%$ в отличие от других каталитических систем GCO, для которых селективность по водороду принимает более высокие значения, чем селективность по монооксиду углерода.

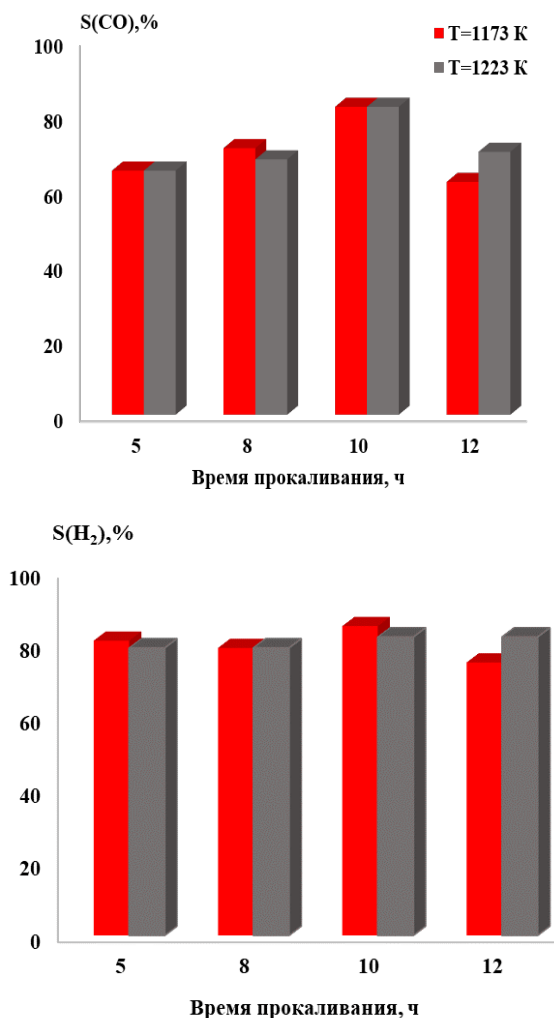


Рисунок 2. Зависимости селективности по CO и H_2 от времени прокаливания для GdCoO_3 (золь-гель метод)

В ходе исследований было показано, что золь-гель метод позволяет получить катализаторы с высокими каталитическими характеристиками. Отдельные образцы проявляют максимум каталитической активности при $T = 1223\text{ K}$, когда выход продуктов CO и H_2 составил 79% и 77% соответственно, а конверсии исходных веществ оказались равны 93% для CH_4 и 100% для CO_2 .

Заключение

Синтезированы золь-гель методом и охарактеризованы сложные оксиды GdCoO_3 . Показано, что время прокаливания в муфельной печи отражается на структуре сложных оксидов. Показано, что в результате температурного воздействия происходит искажение элементарной ячейки образцов GdCoO_3 , что благоприятно сказывается на каталитических характеристиках материала при его использовании в реакции углекислотной конверсии метана. При исследовании особенностей протекания этой реакции на сложных оксидах GdCoO_3 выявлено, что золь-гель метод позволяет получить катализаторы с высокими каталитическими характеристиками. Отдельные образцы проявляют максимум каталитической активности при $T = 1223\text{ K}$, когда выход продуктов CO и H_2 составил 79% и 77% соответственно, а конверсии исходных веществ оказались равны 93% для CH_4 и 100% для CO_2 .

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).

Список литературы

1. Development strategy of the Gazprom Gas-Engine Fuel. – URL: https://gazpromexport.ru/files/Gas_Motor_Fuel_2018_E_N.pdf385.pdf (дата обращения 1.10.2023)
2. Shijun Ma, Tianyang Lei, Jing Meng. Global oil refining's contribution to greenhouse gas emissions from 2000 to 2021 // The Innovation. - 2023. - V.4, №1 - P. 100361.
3. P. Tang, Q. Zhu, Z. Wu, D. Ma. Methane activation: the past and future // Energy Environ. – 2014. – 7. – P. 2580-2591.
4. Чесноков В.В., Зайковский В.И., Буянов Р.А., Молчанов В.В., Плясова Л.М. // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35. – № 1. – С. 146-151.
5. Л. Г. Пинаева, А.С. Носков, В.Н. Пармон. Перспективы прямой каталитической переработки метана в востребованные химические продукты. Обзор. // Катализ в промышленности. — 2017. — №3. — 188 с.
6. Belgued M., Pareja P., Amariglio A., Amariglio H. Conversion of methane into higher hydrocarbons on platinum // Nature. – 1991. – V. 352. – P. 789-790.
7. Guzzi L., Sarma K.V., Borko L. Low-temperature coupling of methane // Catal. Lett. – 1996. – V. 39. – P. 43-47.
8. Kurosaka T., Matsushashi H., Arata K. Dehydrogenative coupling of methane catalyzed by platinum-added sulfated zirconia and characterization of the catalyst surface // J. Catal. – 1998. – V. 179. – P. 28-35.

УДК 631.851

Божко А.А., Боева А.В., Почиталкина И.А.

Ингибирующее действие люминофора на кристаллизацию сульфата кальция

Божко Алиса Александровна, студентка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; E-mail: alice.bozhko@yandex.ru

Боева Анна Владимировна, студентка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; E-mail: an.boeva@yandex.ru

Почиталкина Ирина Александровна, д. т. н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов. E-mail: rochitalkina@list.ru

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия.

Исследовано ингибирующее действие субстехиометрического количества люминофора по отношению к сульфату кальция. В результате сравнения кинетических зависимостей $C(\text{Ca}^{2+})=f(\tau)$, полученных комплексометрическим методом анализа определена продолжительность периодов индукции, кристаллизации и выхода на равновесие в водных растворах CaSO_4 заданной концентрации. Показано, что при прочих равных условиях влияние люминофора заключается в увеличении периода индукции на 31 % и массовой кристаллизации сульфата кальция на 25 %.

Ключевые слова: сульфат кальция, кристаллизация, люминофор, кинетические зависимости.

The inhibitory effect of luminophore on the crystallization of calcium sulfate

Boeva Anna Vladimirovna, Bozhko Alisa Aleksandrovna, Pochitalkina Irina Aleksandrovna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The inhibitory effect of the substoichiometric amount of luminophore in relation to calcium sulfate has been investigated. As a result of comparing the kinetic dependences of $C(\text{Ca}^{2+})=f(\tau)$ which were obtained by using the method of complexometric analysis, the duration of the induction periods, crystallization periods and equilibrium in aqueous solutions of CaSO_4 of a given concentration were determined. It is shown that with other conditions being equal the effect of luminophore is to increase the induction period by 31% and the mass crystallization of calcium sulfate by 25%.

Keywords: calcium sulfate, crystallization, luminophore, kinetic dependences.

Вода является одним из основных ресурсов для человека и окружающей среды. При эксплуатации систем теплоснабжения, водоподготовки и обратноосмотических мембранных установок из-за локального пересыщения воды солями происходит образование осадка на рабочих поверхностях оборудования [1]. Это приводит к нарушениям технологических параметров процессов, уменьшению производительности, повышению энергозатрат и ухудшению теплообмена. Реагентная водоподготовка, включающая применение ингибиторов кристаллизации, направлена на минимизацию осадкообразования и увеличения пробега оборудования. Несмотря на большое количество работ, посвященных этой теме, проблема все еще остается не решенной, однако развитие реагентных технологий способствует повышению эффективности процесса водоподготовки.

В настоящее время известно очень много органических соединений, люминесцирующих под действием активирующего излучения. Одна из важнейших областей применения люминофоров — их использование для фотолюминесцентного анализа. Этот метод характеризуется простотой оборудования, высокой точностью и позволяет

определять вещества до сотых или даже тысячных долей микрограмма [2]. Флуоресцентные методы определения существуют почти для всех элементов Периодической системы. Флуориметрия основана на пропорциональности интенсивности фотолюминесценции анализируемой пробы количеству определяемого вещества. Следствием изменения люминесценции является взаимодействие люминофора с определяемым веществом. Как правило, это окислительно-восстановительное взаимодействие или комплексообразование, для которого необходимо наличие у люминофора солеобразующей группы, реагирующей с анализируемым веществом и образующей комплекс, замыкающей его в цикл. Аналитические эффекты могут быть разными: уменьшение или увеличение интенсивности люминесценции, исчезновение люминесценции в целом, изменение цвета люминесценции.

Объектами исследования являлись две группы водных растворов сульфата кальция 4-х кратного пересыщения при температуре 25°C с добавлением субмикронного количества ингибитора-люминофора (ПАК+флуорофор) в соотношении 10000:1 и без добавления него.

Количество различных люминофоров велико и для торможения процесса образования

CaSO_4 необходимо подобрать люминофоры, обладающие наибольшей эффективностью и имеющими необходимые параметры в зависимости от условий их использования, а также не стоит забывать про стоимость, так как это важный критерий для регулярного практического использования люминофоров.

Количественное определение сульфата кальция осуществляли стандартным методом комплексометрического титрования с трилоном Б [3].

Результаты титрования фиксируются на графике кинетики спонтанного снятия пересыщения сульфата кальция. Каждая точка являлась средним значением результата определения трех параллельных измерений.

Используя графические зависимости (рис. 1), отображающие процесс кристаллизации двух групп растворов, с помощью касательных определяли периоды индукции, где происходит образование стабильных кластеров, массовой кристаллизации и выхода на равновесие [4]. Показана эффективность ингибитора-люминофора, позволяющая при прочих равных условиях увеличить период индукции на 31 % и массовой кристаллизации сульфата кальция на 25 %. То есть снятие пересыщения начинается позже, протекает дольше и медленнее, чем при отсутствии ингибитора.

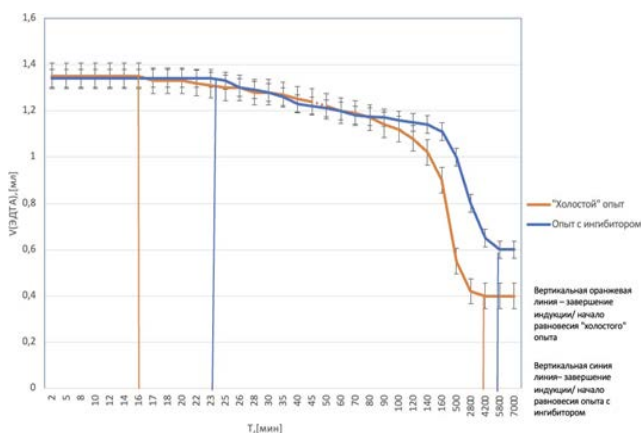


Рис. 1. Процесс кристаллизации сульфата кальция в координатах $V(\text{ЭДТА})=f(t)$

Это связано с особенностями действия ингибитора-люминофора. Полиакриловая кислота, являющаяся действующим веществом ингибитора, включает ионы кальция в комплекс хелатного типа. За счет электростатических сил дипольного момента происходит адсорбция соединения кальция с ингибитором на поверхности зародыша кристалла. Ион кальция в соединении с ПАК располагается на поверхности кристалла, а над поверхностью кристалла располагается молекула ингибитора, что блокирует активные центры кристаллизации и препятствует дальнейшему присоединению к зародышу новых порций вещества.

Объектами исследования являлись водные растворы сульфата кальция 4х-кратного

пересыщения и растворы аналогичной концентрации с добавлением ингибитора-люминофора (ПАК+флуорофор 34,34%) в субмикронном количестве (1000:1).

Кинетику кристаллизации сульфата кальция исследовали с помощью отбора аликвот объемом 1 мл из реактора. Количественное определение осуществляли методом комплексометрического титрования с трилоном Б. Результаты анализа представлены на рисунке 1 в координатах $V(\text{ЭДТА})=f(t)$

Текущие концентрации Ca^{2+} рассчитывали по формуле:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА})}{V_{\text{п}}}$$

Где: $C(\text{Ca}^{2+})$ – концентрация ионов кальция в анализируемом растворе, моль/л; $c(\text{ЭДТА})$ – концентрация титранта, моль/л; $V(\text{ЭДТА})$ – объем титранта, пошедший на титрование, мл; $V_{\text{п}}$ – объем пипетки (аликвоты) анализируемого раствора, мл.

Выводы: По результатам сравнения кинетических кривых кристаллизации сульфата кальция $C(\text{Ca}^{2+})=f(t)$, полученных комплексометрическим методом анализа, определена продолжительность периодов индукции, кристаллизации и выхода на равновесие в растворах CaSO_4 заданной концентрации, показано, что влияние ингибитора-люминофора заключается в увеличении периода индукции на 31 % и массовой кристаллизации сульфата кальция на 25 % при прочих равных условиях.

Список литературы:

- [1] – Розвезев К.Г., Михайличенко А.И., Почиталкина И.А. / Разработка комплексной технологии предотвращения осадкообразования и увеличения сроков пробега оборудования в процессах мембранной очистки воды // Успехи в химии и химической технологии. - 2010. - Том XXIV. № 2.
- [2] – А. Н. Мурашкевич / Технология неорганических люминофоров : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» : в 2 ч. – Минск : БГТУ, 2021. – Ч. 1. – 114 с.
- [3] – Фрумина Н.С., Кручкова Е.С, Муштакова С.П. / Аналитическая химия кальция - М.: Наука, 1974. - 252 с.
- [4] – Почиталкина И. А., Морозов А. Н., Петрова О. Б. / Теоретические основы процесса кристаллизации в водных растворах и их практическое применение в технологии неорганических веществ – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. - 64 с.

УДК 631.851

Самохин Н.А., Поликуров П.И., Почиталкина И.А.

Кристаллизация сульфата кальция в присутствии люминофора

Самохин Николай Андреевич, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; E-mail: K_samokhin@list.ru

Поликуров Прохор Игоревич, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Почиталкина Ирина Александровна, д. т. н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия.

Получены кинетические зависимости процесса кристаллизации на примере холостых модельных растворов сульфата кальция и растворов сульфата кальция в присутствии люминофора «АМ» концентрацией 0,005 мг/л. Установлено ингибирующее действие люминофора, заключающееся в изменении кинетики процесса, проявляющееся в увеличении периода на 810 %.

Ключевые слова: сульфат кальция, кристаллизация, люминофоры, кинетика.

CRYSTALLIZATION OF CALCIUM SULFATE IN THE PRESENCE OF LUMINOPHORE

Samokhin N. A., Polikurov P. I., Pochitalkina I. A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Kinetic dependences of the crystallization process are obtained by the example of blank model solution of calcium sulfate and calcium sulfate solutions in the presence of AM luminophore with a concentration of 0.005 mg/l. The inhibitory effect of phosphor has been established, consisting in a change in the kinetics of the process, manifested in an increase in the period by 810%.

Keywords: calcium sulfate, crystallization, luminophore, kinetics.

Люминофоры - вещества, преобразующие тот или иной вид энергии в световой [1]. Появление в веществах люминесцентных свойств связано с образованием в кристаллической решетке люминесцирующего соединения (основы люминофора) тех или иных нарушений. Известно два типа люминофоров – органические (органолюминофоры, торговое название люминоры) и неорганические (кристаллофосфоры, торговое название светосоставы). По химическому строению различают следующие органические люминофоры: ароматические углеводороды или их производные (полифенильные углеводороды, углеводороды с конденсированными ароматическими ядрами или арилэтиленовой и арилацетиленовой группировками), 5- и 6-членные гетероциклы и их производные, соединения с карбонильными группами; к органическим люминофорам относят также комплексы металлов с органическими лигандами [2]. Несмотря на изобилие органических люминофоров постоянно ведётся непрерывный поиск более эффективных соединений. Это связано с тем, что для решения различных практических задач с помощью люминофоров требуются вещества, не только обладающие высоким коэффициентом преобразования энергии возбуждения в видимый свет, но и комплексом других свойств (термостойкостью, светостойкостью, определённым цветом люминесценции, растворимостью в заданных растворителях, химической активностью, инертностью и токсичностью).

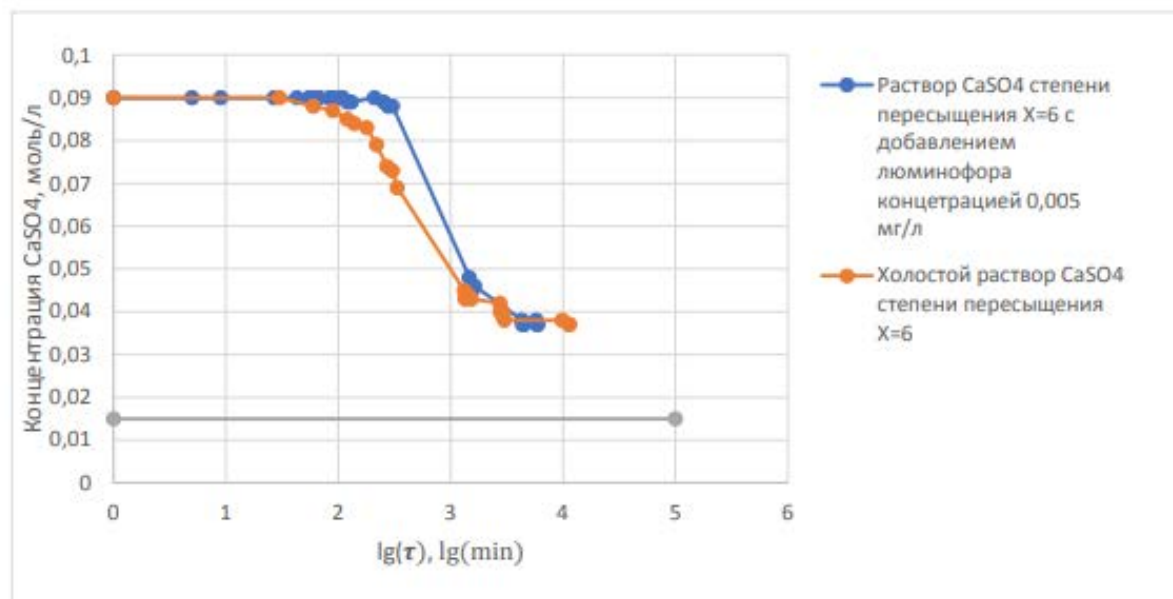
В соответствии с типом активации люминофоры классифицируют на: фотолюминофоры, катодолюминофоры, рентгенолюминофоры, электролюминофоры, радиолюминофоры [3], в

зависимости от которых находятся основные области их применения: бытовые или технологические устройства, некоторые виды красок, аналитическом анализе [4] и в химии кристаллизации веществ.

В частности, в процессе кристаллизации из-за объединения частиц и образования субмикрочастиц удельная энергия системы уменьшается [5]. Поэтому с увеличением субмикрочастицы свободная энергия системы, затрачиваемая на его образование, сначала повышается, а потом понижается. И в момент повышения энергии люминофор забирает ее часть. Вследствие чего, процесс достижения энергии активации, при которой образуется первый зародыш субмикронного размера увеличивается, благодаря чему люминофоры можно использовать в качестве ингибиторов кристаллизации.

На работу люминофора в значительной мере влияют некоторые физико-химические характеристики, так, например, нагревание выше определенной температуры тушит люминесценцию. Также тушение осуществляется неупругими соударениями с частицами примесей. Существенное влияние также оказывает магнитное поле. Если оно действует и люминофор попадает в слабое магнитное поле, то изменения практически нет. Но, если сила этого поля высока, то процесс люминесценции значительно ухудшается [3].

Визуализация в ультрафиолетовом свете локализации люминофора на образовавшемся осадке (внутри кристалла или на его поверхности) позволяет интерпретировать механизм кристаллизации. Важно отметить, что наряду с условиями кристаллизации люминофор способен оказывать влияние на морфологию осадка.

Рисунок 1. Процесс кристаллизации в координатах $C_{\text{Ca}^{2+}}=f(\lg \tau)$

Из рисунка 1 видно, что период индукции холодного раствора сульфата кальция при прочих равных условиях, длится 28 минут, в то время как период индукции раствора CaSO_4 с добавлением люминофора составляет 255 минут.

Вывод: По результатам кинетического эксперимента процесса кристаллизации сульфата кальция, установлена эффективность ингибитора-люминофора «АМ» при концентрации 0,005 мг/л, заключающаяся в увеличении периода индукции на 810 %.

Список литературы:

[1] - Введение в физическую химию кристаллофосфоров : учебное пособие для студентов

технических ВУЗов / А. М. Гурвич. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. Шк., 1982. – 376с.

[2] - ximuk.ru

[3] - Люминофоры / Л. Я. Марковский, Ф. М. Пекерман, Л. Н. Петошина. – Л.: Химия, 1966. – 232 с

[4] – Органические люминофоры / Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин; ред. Б. М. Красовицкий. – 2-е изд., перераб. – М.: 1984. – 334 с.

[5] – Почиталкина И. А., Морозов А. Н., Петрова О. Б. / Теоретические основы процесса кристаллизации в водных растворах и их практическое применение в технологии неорганических веществ – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 64 с.

УДК 621.039.73

Фролова А.В., Куликова С.А., Винокуров С.Е.

Фазовый состав и водоустойчивость натрий-алюмо-железофосфатного стекла при варьировании структурообразующих компонентов

Фролова Анна Владимировна – аспирант 3-го курса, младший научный сотрудник лаб. радиохимии, e-mail: annav1805@gmail.com;

Куликова Светлана Анатольевна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаб. радиохимии;

Винокуров Сергей Евгеньевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаб. радиохимии; ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, д.19.

Синтезированы образцы натрий-алюмо-железофосфатного стекла как матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов при варьировании содержания структурообразующих компонентов. Установлено, что все полученные образцы представлены единственной аморфной фазой. Отмечена высокая гидролитическая устойчивость стекла составов, мол%: 35Na₂O - 7,5Al₂O₃ - 7,5Fe₂O₃ - 50P₂O₅ и 40Na₂O - 12,5Al₂O₃ - 12,5Fe₂O₃ - 35P₂O₅, при 90 °С. Скорость выщелачивания натрия и фосфора из этих образцов составляла 10⁻⁵-10⁻⁶ г/(см²·сут), что соответствует скорости выщелачивания структурообразующих компонентов из промышленной фосфатной стекломатрицы.

Ключевые слова: стекло, иммобилизация, фазовый состав, водоустойчивость, выщелачивание.

PHASE COMPOSITION AND WATER RESISTANCE OF SODIUM ALUMINUM IRON PHOSPHATE GLASS WITH VARIATION OF STRUCTURE-FORMING COMPONENTS

Frolova A.V., Kulikova S.A., Vinokurov S.E.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

Samples of sodium aluminum iron phosphate glass as a matrix for the immobilization of radioactive waste have been synthesized by varying the content of structure-forming components. It has been established that all obtained samples are represented by a single amorphous phase. High hydrolytic stability of glass compositions, mol%: 35Na₂O - 7.5Al₂O₃ - 7.5Fe₂O₃ - 50P₂O₅ and 40Na₂O - 12.5Al₂O₃ - 12.5Fe₂O₃ - 35P₂O₅, was observed at 90 °C. The leaching rate of sodium and phosphorus from these samples was 10⁻⁵-10⁻⁶ g/(cm²·day), which corresponds to the leaching rate of structure-forming components from industrial phosphate glass matrix.

Key words: glass, immobilization, phase composition, water resistance, leaching.

Введение

Промышленным способом иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) является остекловывание. В России для иммобилизации ВАО было предложено натрий-алюмофосфатное стекло примерного состава, мол%: 40 Na₂O, 20 Al₂O₃, 40 P₂O₅ [1] из-за специфики состава ВАО, содержащих значительные количества алюминия и натрия, которое получали на ФГУП «ПО «Маяк» до 2020 года. В настоящее время в отверждении нуждается большое количество накопленных высокожелезистых ВАО, хранящихся в резервуарах с истекающим сроком эксплуатации. При остекловывании таких отходов полученные стекла будут натрий-алюмо-железофосфатными (NAFP стекло) [2,3]. Ранее в работе [1] нами показано, что при замещении Al₂O₃ на Fe₂O₃ не более 10 мол% стекло обладает высокой кристаллизационной и гидролитической устойчивостью. Таким образом, оптимальным был

признан состав, мол%: 40Na₂O, 10Al₂O₃, 10Fe₂O₃, 40P₂O₅. Принимая во внимание, что при добавлении различных отходов сложного состава, содержащих металлы, способные замещать в составе либо Na, либо Al и Fe ввиду их схожих химических свойств, очевидно, что состав стекла может отличаться от оптимального. Актуальным представляется определить границы допустимых изменений содержания структурообразующих компонентов, при которых основные характеристики стекла не ухудшаются.

Экспериментальная часть

Синтезированы образцы NAFP стекла, где варьировали содержание Na, Al, Fe и P; состав шихты приведен в таблице 1, а диаграмма выбранных составов - на рисунке 1. Синтез проводили в кварцевых тиглях при 1200 °С, с выдержкой в течение 2 часов с последующим быстрым охлаждением на воздухе.

Таблица 1. Состав синтезированных NAFP стекол

Образец	Компоненты шихты, мол%			
	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	45,0	30,0	12,5	12,5
2	50,0	35,0	7,5	7,5
3	35,0	50,0	7,5	7,5
4	35,0	40,0	12,5	12,5

Фазовый состав образцов полученных стекол исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Расшифровку полученных данных и фазовую диагностику образцов проводили с использованием программного пакета Smartlab Studio II (Rigaku, Япония) с подключенной порошковой базой данных PDF-2.

Водоустойчивость образцов определяли в соответствии со стандартом РСТ [4]. Образцы, измельченные до 0,01-0,02 мм, массой 1,0 г помещали в пластиковые контейнеры, которые заливали бидистиллированной водой объемом 10 мл и термостатировали в течение 7 суток при 90 ± 2 °С. Содержание компонентов в растворах после выщелачивания определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре iCAP-6500 Duo (ThermoScientific, США).

Скорость выщелачивания элементов рассчитывали по формуле:

$$LR_i = \frac{m_i}{M_{0,i} \cdot S},$$

где m_i – масса элемента, г;

$M_{0,i}$ – массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г;

S – площадь открытой геометрической поверхности образца, контактирующая с водой, см².

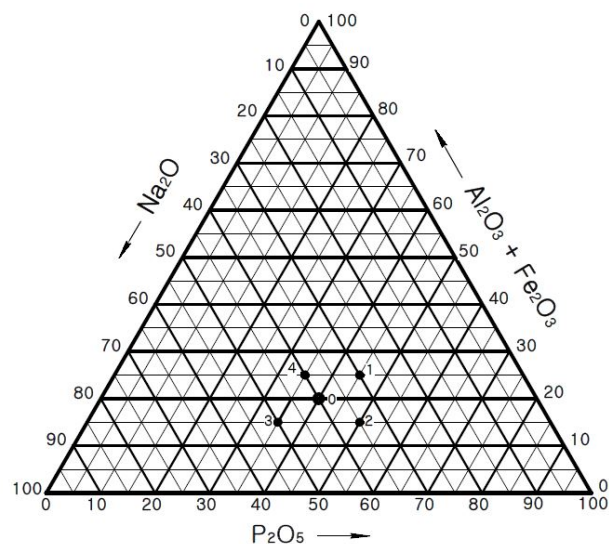


Рис.1. Диаграмма составов NAFП стекла, где 0 – оптимальный состав, 1-4 – изученные в данной работе составы.

Результаты и обсуждение

Все полученные образцы стекол внешне выглядели однородными и стеклообразными, имели черный цвет (рисунок 2а), кроме состава 1, который закристаллизовался в процессе синтеза в печи (рисунок 2б).

Дифрактограммы стеклообразных образцов 2-4 приведены на рисунке 3. Видно, что образцы этих составов представлены единственной аморфной фазой, и образования кристаллических фаз в образцах не происходило.



а)



б)

Рис.2. Внешний вид образцов NAFП стекла, где а) – образцы 2-4, б) – образец 1.

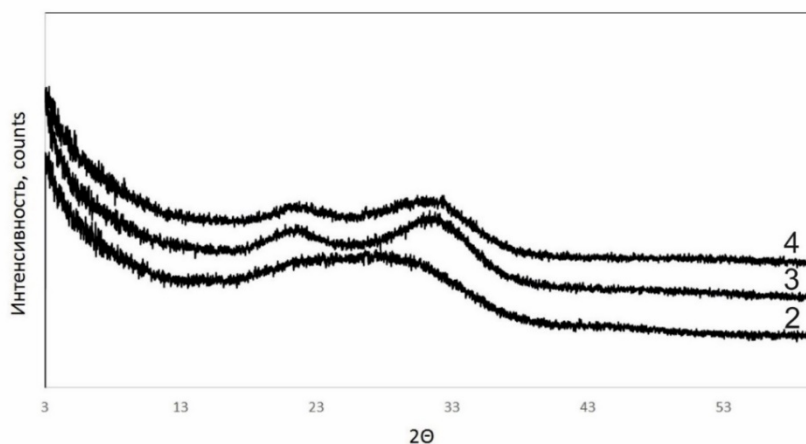


Рис.3. Дифрактограммы образцов 2-4.

Данные о скорости выщелачивания структурообразующих компонентов из образцов NAFП стекла в тесте РСТ представлены на рисунке 4. Из образцов 2 и 4 отмечена низкая скорость выщелачивания натрия и фосфора на уровне значений 10^{-5} - 10^{-6} г/(см²·сут), что сравнимо со скоростями

выщелачивания структурообразующих компонентов из фосфатных стекол [5]. При этом скорость выщелачивания натрия и фосфора из образца 3 составила $2,7 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут) и $1,8 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут), соответственно, что означает, что содержание Na₂O в образцах NAFП стекла не должно быть более 50 мол%.

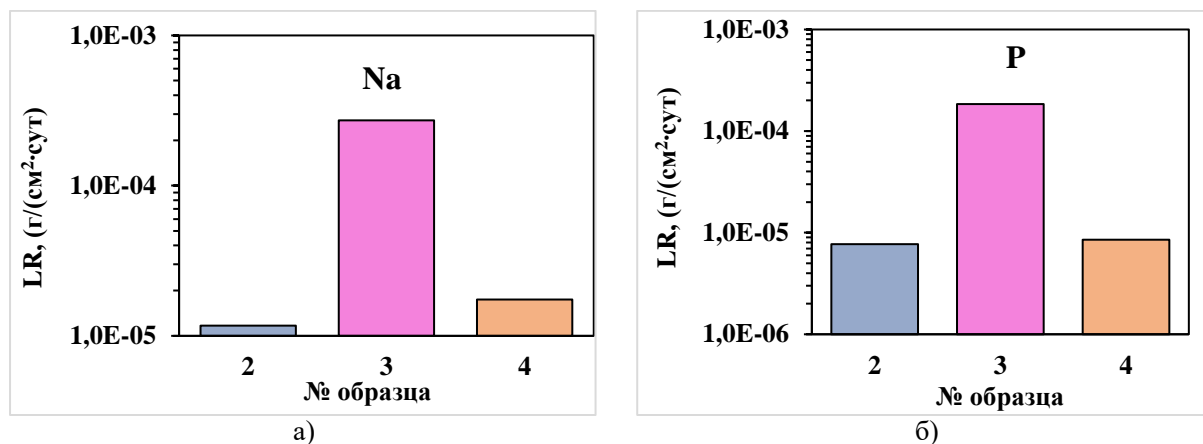


Рис. 4. Скорость выщелачивания Na (а) и P (б) из образцов 2-4

Таким образом, установлено, что отклонения от оптимального состава, возможные при иммобилизации ВАО сложного состава, компоненты которого могут замещать те или иные структурообразующие элементы, может приводить к кристаллизационной и гидролитической нестабильности получаемого стекла. Необходимо продолжить изучение варьирования структурообразующих компонентов для определения области оптимального стеклования, что позволит теоретически прогнозировать качество получаемого стекла при иммобилизации отходов известного состава.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10202, <https://rscf.ru/project/22-73-10202/>.

Список литературы

1. Stefanovsky S.V., Stefanovskaya O.I., Vinokurov S.E. et al. Phase composition, structure, and

hydrolytic durability of glasses in the Na₂O-Al₂O₃-(Fe₂O₃)-P₂O₅ system at replacement of Al₂O₃ by Fe₂O₃ // Radiochemistry. – 2015. – Vol. 57. – P. 348-355.

2. Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Remizov M.B. et al. Sodium–aluminum–iron phosphate glasses as legacy high level waste forms // Progress in Nuclear Energy. – 2017. – Vol. 94. – P. 229-234.

3. Фролова А.В., Данилов С.С., Куликова С.А., Тюпина Е.А. Изучение структуры и гидролитической устойчивости натрийалюможелезофосфатного стекла, содержащего перренат калия // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. № 9. – С. 7-9.

4. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT). ASTM Standard C 1285-94, ASTM, Philadelphia, 1994.

5. Ihira A., Sakomoto T., Saitoh A., Tekebe H. Formation of Reaction Layer and Dissolution Behavior of Alkali and Alkaline-Earth Iron Phosphate Glasses in Water // Mater Trans. – 2020. – 61. №. 9. – P.1842-1847.

УДК 541.15

Рагузина А.А., Антропова И.Г., Магомедбеков Э.П., Буторова И.А.

Свободнорадикальные реакции и антимикробная активность растворов эскулина в присутствии и отсутствие наночастиц

Рагузина Анна Васильевна – студент V курса кафедры химии высоких энергий и радиозкологии; ankaraguzina@yandex.ru

Антропова Ирина Геннадьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиозкологии;

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиозкологии, директор Института материалов современной энергетики и нанотехнологий;

Буторова Ирина Анатольевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры технологии химико-фармацевтических и косметологических производств;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9.

Методом спектрофотометрии исследована кинетика восстановления ионов серебра при использовании водных и водно-спиртовых растворов эскулина. При воздействии рентгеновского облучения на водные и водно-спиртовые растворы эскулина с нитратом серебра зарегистрированы в спектрах оптического поглощения полосы плазмонного резонанса, свидетельствующие об образовании наночастиц серебра от 37 до 54 нм. Для оценки антимикробной активности растворов эскулина в присутствии и отсутствии наночастиц серебра применялся метод диффузии из лунок агара.

Ключевые слова: эскулин, наночастица, спектрофотометрия, антибактериальная активность, рентгенолучи

FREE RADICAL REACTIONS AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF ESCULIN SOLUTIONS IN THE PRESENCE AND ABSENCE OF NANOPARTICLES

Raguzina A.A., Antropova I.G., Magomedbekov E.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The kinetics of reduction of silver ions using aqueous and water-ethanolic solutions of esculin was studied by spectrophotometry. When exposed to X-ray irradiation on aqueous and water-ethanolic solutions of esculin with silver nitrate, plasmon resonance bands indicating the formation of silver nanoparticles from 37 to 54 nanometers were recorded in the optical absorption spectra. To assess the antimicrobial activity of esculin solutions in the presence and absence of silver nanoparticles, the method of diffusion from agar wells was used.

Keywords: esculin, nanoparticle, spectrophotometry, antibacterial activity, X-rays

Введение

Реакционную способность полифенольных веществ связывают со свободными радикалами, обладающими химической активностью и способностью вступать в быстрые, цепные свободнорадикальные реакции. Контролировать эти реакции можно с помощью веществ полифенольной природы (например, кумарины). Известно, что кумарины проявляют антиоксидантную активность и способны перехватывать свободные радикалы или превращать их в неактивные [1]. В состав лекарственных растений входят различные биологически активные вещества чаще всего в виде гликозидов, например, эскулин, который положительно влияет на работу крови в организме и предотвращает различные заболевания или их симптомы.

Благодаря способности проходить через мембраны клеток живых организмов и малым размерам (<100 нм) наночастицы, в особенности, благородных металлов (золото, серебро, платина и др.) обладают различной антимикробной активностью, также они могут служить в качестве систем доставки лекарств и обладают антитромбогенными, антитромбоцитарными и

антигипертензивными свойствами. В настоящий момент наночастицы серебра находят все большее применение в клинической медицине. Существуют различные методы синтеза наночастиц, особое внимание уделяют «зеленому» синтезу, радиационно-химическому синтезу. Под действием высоких энергий на химическую систему в связи с образованием высокоактивных восстановителей, таких как электроны, радикалы и возбужденные частицы, происходит синтез наночастиц [2, 3]. Преимуществами метода а облучения являются экономия энергии и материалов, экологичность.

В работе поставлена цель в исследовании радиационно-химических превращений эскулина в водных растворах в присутствии и отсутствие наночастиц серебра, синтезированных радиационно-химическим методом, а также оценка их антимикробной активности.

Экспериментальная часть

В качестве образцов исследования применяли синтетический Esculin фирмы Sigma Aldrich, нитрат серебра фирмы «ДиаэМ», деионизованная вода, очищенная с помощью фильтров Millipore, дистиллированная вода, этанол медицинской квалификации «хч».

В работе приготовлены 1мМ водные и 1 мМ водно-спиртовые (5% объемн.спирта) растворы эскулина.

Синтез наночастиц серебра осуществлен при смешивании 1мл водного/спиртового раствора эскулина с 3мл 0,01моль/л и 0,001 моль/л водного раствора нитрата серебра. Облучение растворов рентгенолучами проведено на рентгеновской установке, высоковольтный источник питания Spellman, мощность поглощенной дозы по дозиметру Фрикке равна 3 Гр/с при рабочих параметрах 50 мА, 40 кВ [4]. Спектры оптического поглощения зарегистрированы на спектрофотометре СФ-2000 при длине оптического пути 1 см в кварцевых кюветках. СЭМ анализ проведен на приборе Vega3 Tescan.

Для исследования антимикробной активности образцов использованы культуры клеток *Candida albicans*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, предоставленные кафедрой технологии химико-

фармацевтических и косметологических производств. При определении антибактериальной активности образцов свежеприготовленная и подсушенная среда засеивается равномерным слоем свежевыросшей культуры клеток *Candida albicans*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*. После ее впитывания пробойником или горлышком агглютинационной пробирки в ней делают лунки, в которые вносят по 0,1 мл раствора испытуемых антимикробных препаратов и чашку, не переворачивая вверх дном, осторожно переносят в термостат. Спустя 18 часов определяют активность антибиотиков по диаметру зон подавления роста тест-культура вокруг тех лунок, в которых они содержались [5, 6].

Результаты и их обсуждение

Зарегистрированы спектры оптического поглощения для водно-спиртовых систем эскулина до воздействия ионизирующего излучения и после (рис. 1)

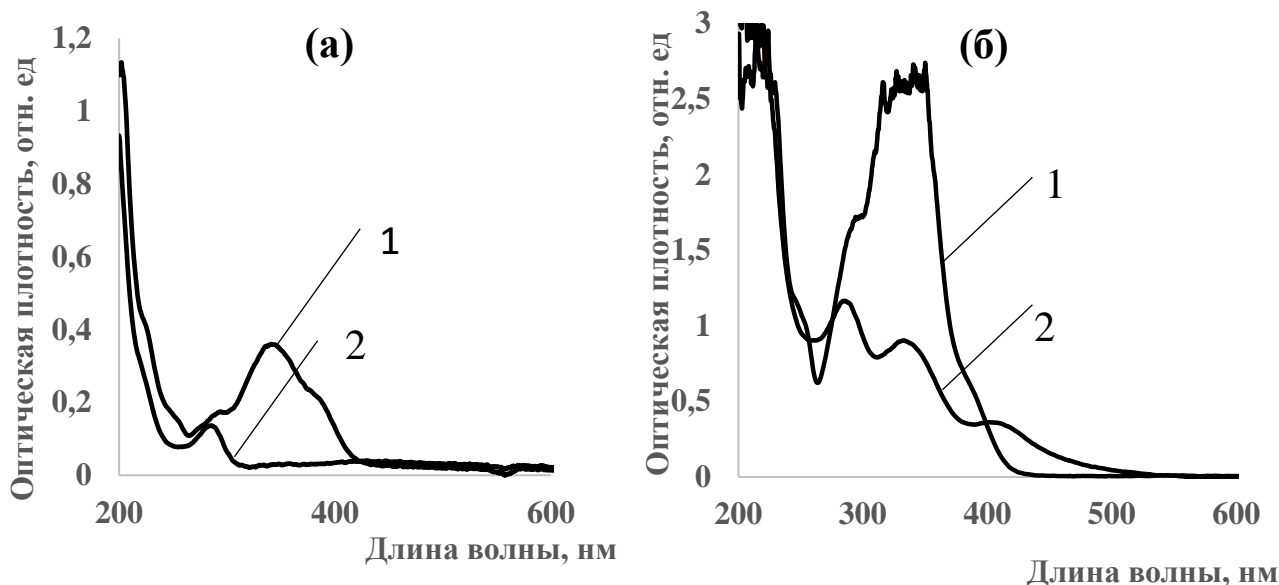


Рис. 1 (а) Спектры оптического поглощения водно-спиртовых растворов эскулина, длина оптического пути 1 мм: 1 – раствор эскулина до облучения, 2 – раствор эскулина после облучения дозой 3.6 кГр; (б) - Спектры оптического поглощения водного раствора эскулина, длина оптического пути 1 см: 1 – раствор эскулина до облучения, 2 – раствор эскулина после облучения дозой 3.6 кГр.

При радиолизе водно-этанольных растворов эскулина (рис. 1(а) показано, что происходит участие и расходование эскулина в свободнорадикальных реакциях, в спектре оптического поглощения водно-спиртового раствора эскулина зарегистрирована полоса при 290 нм, отнесенная к бензольному кольцу в эскулине. При радиолизе водного раствора Esc-GI происходит расходование эскулина (рис. 1(б)), а также образуется новая полоса поглощения в области 420 нм, которая свидетельствует об образовании продукта радиолиза эскулина за счет реакции с продуктами радиолиза воды: с пероксидными и

гидроксильными радикалами. Для водных растворов эскулина радиационно-химический выход равен 1 молекул/100 эВ, а для водно-спиртовых растворов эскулина равен 2 молекул/100 эВ по хроматографическому определению концентрации эскулина при длине волны детектирования 330 нм (прибор Милихром-6, Россия).

Зарегистрированы спектры оптического поглощения водного раствора эскулина с концентрацией 2.5×10^{-4} моль/л с $[\text{AgNO}_3]=1$ мМ от дозы (Гр) (рис. 2).

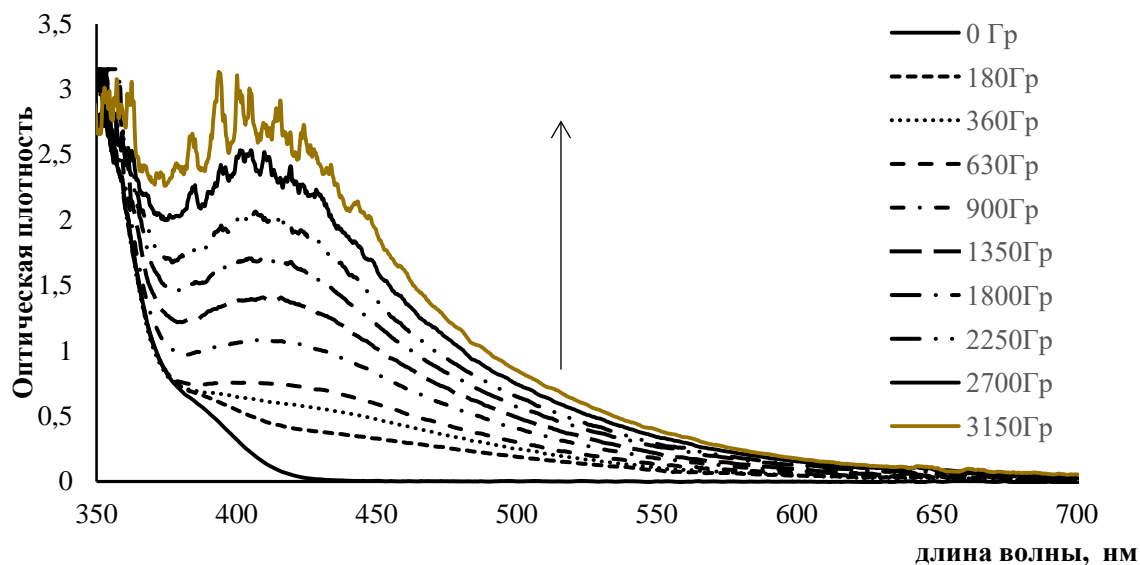


Рис. 2 Спектры оптического поглощения водного раствора эскулина с концентрацией 2.5×10^{-4} моль/л моль/л с $[AgNO_3]=1$ мМ от дозы (Гр)

На рис. 2 представлены спектры оптического поглощения 1 мМ водного раствора эскулина в присутствии $[AgNO_3]=1$ мМ от дозы облучения. Характер полос оптического поглощения практически одинаков, максимум светопоглощения наблюдается при длине волны $\lambda=409$ нм. Полоса плазмонного резонанса свидетельствует об образовании наночастиц серебра. При поглощенной дозе 3 кГр форма линий плазмонного резонанса стабилизируется. При этом наблюдается увеличение светопоглощения с ростом поглощенной дозы в длинноволновой области $\lambda=560$ нм, что говорит о синтезе более крупных наночастиц серебра сферической формы, о чем свидетельствует красноватый окрас раствора.

Зависимость оптической плотности водного раствора эскулина с концентрацией 2.5×10^{-4} моль/л в присутствии наночастиц Ag^+ $[AgNO_3]=1$ мМ, при длине волны $\lambda=409$ нм представлена на рисунке 3.

Можно заметить, что оптическая плотность водного раствора эскулина при длине волны 409 нм линейно увеличивается от дозы (рис. 3). С помощью СЭМ-анализа оценили размер наночастиц серебра в

системе эскулин/наночастицы серебра/облучение, поместив раствор на трековую мембрану и предварительно высушив (рис. 4). Размер наночастиц серебра находится в диапазоне от 37 нм до 54 нм.

В работе исследованы антибактериальные свойства водно-спиртовых растворов в присутствии и отсутствие наночастиц серебра. В таблице 1 представлены результаты определения антимикробной активности спустя неделю инкубации. В отношении дрожжевых грибов *Candida albicans* проявили потенциал к антимикробной активности растворы 2 и раствор 4, возможно, необходимо увеличить концентрацию растворов. В отношении грамположительной спорообразующей культуры *Bacillus subtilis* зона ингибирования 17-21 мм определена для необлученных (раствор 2, раствор 6) и облученных растворов (раствор 4, раствор 8).

Таким образом, анализируя результаты антимикробной активности, можно сделать вывод, что влияние на антимикробную активность оказывают наночастицы серебра, а не, непосредственно, эскулин, а также не оказывает влияние среда раствора и наличие спирта.

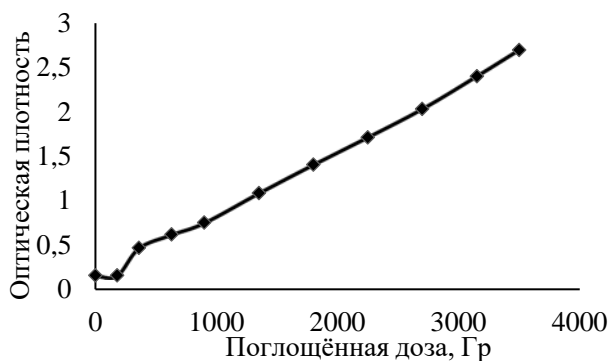


Рис. 3. Зависимость оптической плотности водного раствора эскулина с концентрацией 2.5×10^{-4} моль/л моль/л и $[AgNO_3]=1$ мМ от поглощенной дозы (Гр). Длина волны 409 нм.

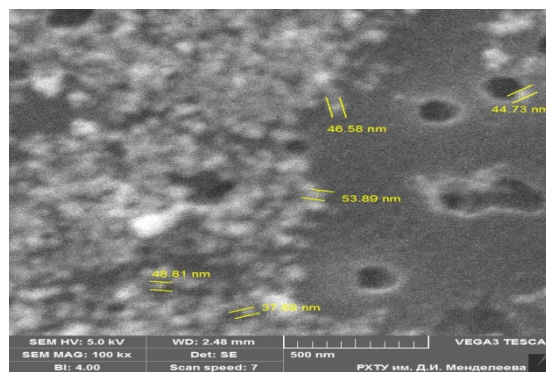


Рис. 4. СЭМ-анализ водного раствора эскулин/наночастицы серебра. $D=3.6$ кГр

Таблица 1. Результаты определения антимикробной активности спустя неделю инкубации

Образец		Используемые тест-микроорганизмы и зона их ингибирования, мм		
		<i>E. Colli</i>	<i>B.Subtilis</i>	<i>C.Albicans</i>
1	10 мМ Esc-Gl/H ₂ O/AgNO ₃	-	-	-
2	1 мМ Esc-Gl/ H ₂ O/AgNO ₃	12	19	-
3	10 мМ Esc-Gl/H ₂ O/AgNO ₃ , D=3.6 кГр	-	-	-
4	1 мМ Esc-Gl/ H ₂ O/AgNO ₃ , D=3.6 кГр	-	17	-
5	10 мМ Esc-Gl/EtOH(5% vol)/AgNO ₃	-	-	11
6	1 мМ Esc-Gl/EtOH(5% vol)/AgNO ₃	-	21	-
7	10 мМ Esc-Gl/EtOH(5% vol)/AgNO ₃ , D=3.6 кГр	-	-	-
8	1 мМ Esc-Gl/EtOH(5% vol)/AgNO ₃ , D=3.6 кГр	-	18	-
9	0.25 мМ Esc-Gl/H ₂ O	-	-	-
10	0.25 мМ Esc-Gl/EtOH(5% vol)	-	-	-

Выводы

При исследовании антимикробной активности было выяснено, что на неё, в первую очередь, влияет ионная форма серебра, а не само полифенольное соединение. На основании этого необходимо для дальнейшего изучения антимикробной активности синтезировать наночастицы более меньшего размера.

Методом спектрофотометрии исследовали формирование наночастиц серебра при использовании эскулина и нитрата серебра в аэрированных условиях при воздействии на систему рентгенолучами. Предположили, что они обладают сферической формой и имеют размер до 54 нм.

Список литературы

1. Б. Г. Ершов. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и

каталитические свойств /Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 2001.

2. Терпеноиды и кумарины / Под общ. ред. д-ра хим. наук проф. Г. В. Пигулевского. Л.: Наука, 1965. 200 с.

3. Кузнецова Г. А. Природные кумарины и фурукумарины / Под ред. д-ра хим. наук Г. В. Пигулевского и чл.-корр. АН СССР Ал. А. Фёдорова. — Л.: Наука, 1967. — 240 с.

4. Пикаев, А. К. Современная радиационная химия: Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.

5. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам: Методические указания. — М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 91 с.

6. Микробиология. Лабораторный практикум: учебное пособие / И. А. Буторова [и др.]. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019.

УДК 628.316.12

Блинова А.А., Золотов С.С., Костылева Е.В.

Извлечение ионов меди из водных сред, содержащих оксиэтилендифосфоновую кислоту

Блинова Анна Алексеевна – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; a.blinova2013@gmail.com

Золотов Святослав Сергеевич – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии;

Костылева Елена Валерьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В статье исследовано извлечение меди из комплексов с оксиэтилендифосфоновой кислотой в статических условиях на сильнокислотном катионите КУ-2-8 и слабокислотном катионите DOWEX MAC-3 в H^+ - и Na^+ -формах и извлечение медного комплекса оксиэтилендифосфоновой кислоты на сильноосновном анионите АВ-17-8 в OH^- - и Cl^- -формах.

Ключевые слова: ионный обмен, очистка сточных вод, медный комплекс с ОЭДФ, комплексоны

EXTRACTION OF COPPER IONS FROM AQUATIC SOLUTIONS CONTAINING 1-HYDROXYETHYLIDENE-1,1-DIPHOSPHONIC ACID

Blinova A.A., Zolotov S.S., Kostyleva E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article studied the extraction of copper ions from its complex with 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid in static conditions on the strongly and weakly acidic cation exchangers KU-2-8 and DOWEX MAC-3 in H^+ - and Na^+ -forms and copper complex with 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid on the strongly basic anionite AB-17-8 in OH^- - and Cl^- -forms.

Key words: ion exchange, wastewater treatment, copper complex with HEDP, complexonates

Введение

Вода является основным теплоносителем на большинстве промышленных производств. В оборотных системах водоснабжения при использовании неподготовленной «сырой» воды возникают проблемы образования биологических обрастаний и накипи, под которыми образуются участки коррозии оборудования. Вышеперечисленные процессы приводят к сужению протока в трубах, ухудшению теплообмена, возникает необходимость повышать температуру, что приводит к перегреву, образованию трещин и снижению КПД, а также сокращает срок службы оборудования и способствуют возникновению аварийных ситуациях на производстве.

Оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ) – антинакипин на основе фосфоновой кислоты, широко распространен в водооборотных системах как ингибитор коррозии и солеотложений, а также в качестве реагента для их удаления на промышленных предприятиях [1]. Механизм защиты от коррозии объясняется, в первую очередь, образованием на поверхности стали адсорбционной фосфонатной пленки [2].

Ионы двухвалентной меди попадают в сточные воды вследствие добавления в оборотные воды раствора медного купороса. Он широко используется в теплоэнергетике в качестве реагента для борьбы с водорослевым и бактериологическим загрязнением.

Медь образует с ОЭДФ устойчивые анионные комплексы с разным соотношением металла к лиганду в зависимости от pH раствора, избытка или недостатка лиганда в растворе. [3, 4]. Попадая в

объекты окружающей среды, эти комплексы способны накапливаться в них и приводить к увеличению содержания металлов. Избыточное содержание тяжелых металлов в окружающей среде может являться причиной серьезных нарушений на всех уровнях организации биологических систем. Обладая высокими показателями токсичности, персистентности и биоаккумуляции, медь, наряду с некоторыми другими тяжелыми металлами относится к группе приоритетных металлов-токсикантов [5]. Одним из распространенных методов очистки сточных вод от тяжелых и цветных металлов является ионный обмен [6, 7]

Целью данной работы являлось исследование возможности ионообменного извлечения меди из водных сред, содержащих оксиэтилендифосфоновую кислоту, с использованием различных ионитов.

Экспериментальная часть

Исследования проводилась в статических условиях. Навески воздушно-сухого ионита массой $(0,5 \pm 0,005)$ г помещали в конические колбы, заливали 100 мл исследуемого раствора, выдерживали в закрытой колбе 7 суток и анализировали на содержание меди и ОЭДФ до и после сорбции.

Концентрации ОЭДФ оценивали по содержанию фосфора, определенного методом оптико-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы (ИСП) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева. Анализ на содержание меди (II) проводили как с использованием метода ИСП, так и фотометрическим методом с купризоном [8],

результаты измерений совпадали в пределах погрешности измерений.

Изучение возможности извлечения ионов меди (II) из комплекса с ОЭДФ на катионитах

Для исследования были выбраны следующие катиониты в H^+ - и Na^+ - формах: сильнокислотный КУ-2-8 на основе сополимера стирола и дивинилбензола, содержащий функциональные сульфо-группы, и

слабокислотный DOWEX MAC-3 на основе полиакрилдвинилбензолной матрицы, содержащий карбоксильные функциональные группы. Начальная концентрация ионов меди в исходном растворе составляла 49,69 мг/л, ОЭДФ – 500,8 мг/л, или 150,7 мг/л по фосфору, мольное соотношение концентрации иона меди и ОЭДФ в исходном растворе – 1:3)

Результаты представлены в табл. 1-4, расчеты проводились по формулам 1-3.

Таблица 1. Содержание ОЭДФ в растворах после сорбции на катионитах

Сорбент	$C_k(P)$, мг/л / $C_k(ОЭДФ)$, мг/л		
	pH 2,5	pH 7	pH 10
КУ-2-8 H^+	150,54 / 500,11	151,26 / 502,47	150,44 / 499,77
DOWEX MAC-3 H^+	151,07 / 501,84	150,77 / 500,87	151,22 / 502,36
КУ-2-8 Na^+	150,49 / 499,94	150,29 / 499,29	151,72 / 504,01
DOWEX MAC-3 Na^+	149,98 / 498,23	149,90 / 499,99	150,59 / 500,25

Таблица 2. Извлечение ионов меди (II) на катионитах при pH = 2,5

Сорбент	$C_k(Cu^{2+})$, мг/л	Сорбционная емкость, мг/г	Коэффициент распределения, мл/г	Степень извлечения, %
КУ-2-8 H^+	0,216	9,87	45672	99,56
DOWEX MAC-3 H^+	50,25	-	-	-
КУ-2-8 Na^+	2,076	9,52	4558	95,82
DOWEX MAC-3 Na^+	10,21	7,86	770	79,45

Таблица 3. Извлечение ионов меди (II) на катионитах при pH = 7

Сорбент	$C_k(Cu^{2+})$, мг/л	Сорбционная емкость, мг/г	Коэффициент распределения, мл/г	Степень извлечения, %
КУ-2-8 H^+	0,3699	9,75	26366	99,26
DOWEX MAC-3 H^+	22,11	5,48	248	55,30
КУ-2-8 Na^+	26,16	4,67	179	47,35
DOWEX MAC-3 Na^+	4,86	8,92	1835	90,23

Таблица 4. Извлечение ионов меди (II) на катионитах при pH = 10

Сорбент	$C_k(Cu^{2+})$, мг/л	Сорбционная емкость, мг/г	Коэффициент распределения, мл/г	Степень извлечения, %
КУ-2-8 H^+	0,4683	9,82	20993	99,06
DOWEX MAC-3 H^+	8,50	8,16	960	82,89
КУ-2-8 Na^+	20,31	5,81	286	59,15
DOWEX MAC-3 Na^+	6,44	8,61	1337	87,05

Сорбционную ёмкость по ионам меди определяли по формуле:

$$C_R = (C_H - C_K) \cdot V/g, (1)$$

где C_R – ёмкость сорбента, мг/г; C_H – исходная концентрация (до сорбции) элемента в растворе, мг/л; C_K – конечная концентрация (после сорбции) элемента в растворе, мг/л; V – объём раствора, л; g – навеска сорбента, г.

Коэффициент распределения по ионам меди рассчитывали по формуле:

$$K = C_R \cdot 1000 / C_K, (2)$$

Эффективность сорбции по ионам меди определяли по формуле:

$$\Xi = ((C_H - C_K) / C_H) \cdot 100, (3)$$

Сравнивая результаты, представленные в табл. 1 и в табл. 2-4, можно сделать вывод о том, что катиониты способны разрушать медный комплекс с ОЭДФ и извлекать из него ионы меди, несмотря на высокую устойчивость этого комплекса.

Как видно из табл. 2-4, КУ-2-8 в Na^+ -форме обладает меньшей способностью извлекать ион меди из комплекса с ОЭДФ по сравнению с его H^+ -формой вне зависимости от pH раствора. При этом в кислой

среде отличие в сорбционной емкости разных форм зарядки катионита незначительно, а в нейтральной и щелочной средах увеличивается практически в два раза.

Слабокислотный катионит DOWEX MAC-3 в H^+ -форме, как и предполагалось, не извлекает ионы меди при $pH = 2,5$, что обусловлено его неспособностью к ионизации в кислой среде. Наиболее высокую эффективность, в отличие от КУ-2-8, показала его Na^+ -форма. При этом в целом ее способность к извлечению меди из комплекса несколько ниже, чем у H^+ -формы катионита КУ-2-8.

Эффективность извлечения иона меди DOWEX MAC-3 можно наблюдать по изменению окраски катионита (рис. 1, 2).

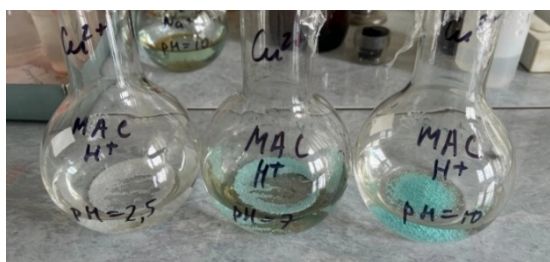


Рисунок 1. Изменение окраски DOWEX MAC в H^+ -форме после сорбции. pH (слева направо): 2,5; 7; 10.

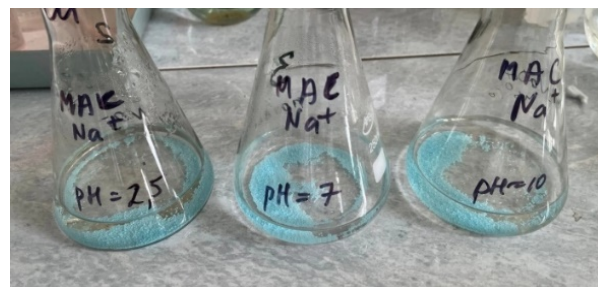


Рисунок 2. Изменение окраски DOWEX MAC в Na^+ -форме после сорбции. pH (слева направо): 2,5; 7; 10.

Извлечение ОЭДФ и ее медного комплекса на анионите

Исследование проводилось с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8 в OH^- - и Cl^- -формах, содержащего функциональные группы четвертичные триметиламмониевые группы. Начальная концентрация ионов меди в исходном растворе составляла 49,69 мг/л, ОЭДФ – 498, 1 мг/л, или 149,9 мг/л по фосфору, мольное соотношение концентрации иона меди и ОЭДФ в исходном растворе – 1:3)

Результаты представлены в табл. 5, 6.

Таблица 5. Содержание меди в растворах после сорбции на АВ-17-8

Сорбент	pH	$C_k (Cu^{2+})$, мг/л / ммоль/л	Сорбционная емкость мг/г	Коэффициент распределения, мл/г	Степень извлечения, %
АВ-17-8 OH^-	2,5	0,0189 / 0,0003	9,89	521936	99,96
АВ-17-8 Cl^-		36,81 / 0,5793	2,56	70	25,92
АВ-17-8 OH^-	7	0,0113 / 0,0002	9,90	876115	99,98
АВ-17-8 Cl^-		0,335 / 0,0053	9,85	29401	99,33
АВ-17-8 OH^-	10	0,0147 / 0,0002	9,89	673430	99,97
АВ-17-8 Cl^-		0,0223 / 0,0004	9,89	521936	99,96

Таблица 6. Содержание ОЭДФ в растворах после сорбции на АВ-17-8

Сорбент	pH	$C_k (OЭДФ)$, мг/л / ммоль/л	Сорбционная емкость мг/г	Коэффициент распределения, мл/г	Степень извлечения, %
АВ-17-8 OH^-	2,5	0,91 / 0,0044	99,43	109262	99,82
АВ-17-8 Cl^-		87,38 / 0,4241	82,13	940	82,46
АВ-17-8 OH^-	7	3,99 / 0,0194	98,81	24765	99,20
АВ-17-8 Cl^-		12,92 / 0,0627	97,03	7509	97,41
АВ-17-8 OH^-	10	5,78 / 0,0281	98,45	17034	98,84
АВ-17-8 Cl^-		3,24 / 0,0157	98,96	30544	99,35

Как видно, анионит АВ-17-8 в OH^- -форме практически полностью сорбирует комплекс Cu -ОЭДФ из раствора во всем исследуемом диапазоне pH . Степень извлечения свободной оксиэтилендифосфоновой кислоты также очень высока, но несколько снижается при переходе от кислой среды к щелочной, о чем свидетельствуют остаточные мольные концентрации металла и ОЭДФ. Сорбционная же способность хлоридной формы анионита по отношению к ОЭДФ увеличивается с ростом pH . При этом при pH , равном 7 и 10, ее медный

комплекс извлекается практически полностью, а при $pH = 2,5$ только на четверть. Причиной может являться более высокое сродство анионита к аниону кислоты, а не комплекса в этих условиях, а также диссоциация комплекса и высвобождением в раствор катиона Cu^{2+} .

Как и в случае со слабокислотным катионитом DOWEX MAC-3, эффективность сорбции можно увидеть по изменению окраски ионита (рис. 3, 4).



Рисунок 3. Изменение окраски АВ-17-8 в Cl⁻-форме после сорбции. рН (слева направо): 2,5; 7; 10.



Рисунок 4. Изменение окраски АВ-17-8 в OH⁻-форме после сорбции. рН (слева направо): 2,5; 7; 10.

Заключение

На основании проведенных исследований показано, что, несмотря на высокую устойчивость комплекса меди с оксиэтилендифосфоновой кислотой, как сильнокислотный катионит КУ-2-8, так и слабокислотный DOWEX MAC-3 в H⁺- и Na⁺-формах способны его разрушать и извлекать из него ион меди. Наиболее высокой эффективностью обладает катионит КУ-2-8 в H⁺-форме. Анионит АВ-17-8 сорбирует из раствора и отрицательно заряженный медный комплекс, и анион оксиэтилендифосфоновой кислоты. Степень

извлечения зависит от формы зарядки анионита и рН среды.

Список литературы

1. РД 34.22.503-89. Методические указания по стабилизационной обработке охлаждающей воды в оборотных системах охлаждения с градирнями оксиэтилендифосфоновой кислотой.
2. Балабан-Ирменин Ю.В., Рубашов А.М., Фокина Н.Г. Исследование влияния фосфонатов на коррозию углеродистой стали в воде теплосети //Защита металлов. – 2006. – Том 42, №2. – с.146-149.
3. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. – 544 с.
4. Мухаметшина Р.М., Морозов В.И. Исследование комплексов меди (II) с оксиэтилендифосфоновой кислотой методом электронного парамагнитного резонанса //Известия КГАСУ. – 2019. – №3 (49). – с. 154-162.
5. Чомаева М. Н. Биологическая роль и токсикологическое влияние тяжелых металлов // Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире. – 2017. – № 19. – С. 13-16.
6. Koliehova A. Extraction of Cu²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺ cations from industrial wastewater by ionite KU-2-8. / A. Koliehova, N. Trokhymenko, N. Magas. // Ecology and environmental technology. - 2019. - №5/3 (49). - P. 22–27.
7. Филатова Е.Г., Соболева А.А., Дударев В.И., Помазкина О.И. Извлечение ионов меди из промывных стоков гальванического производства //Вестник ИрГТУ. – 2012. – №9.
8. ГОСТ 13525.10-78 Бумага. Метод определения массовой доли меди. М.: ИПК Издательство стандартов, 2007. – 6 с.

УДК 576.5

Мыльникова А.Н., Московцев А.А., Колесов Д.В., Ощепков М.С.

Оценка влияния гидродинамических условий, создаваемых потоком жидкости в микрофлюидном устройстве, на адаптацию эндотелиальных клеток к стрессовому воздействию

Мыльникова Алёна Николаевна - старший преподаватель кафедры Химии и технологии биомедицинских препаратов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9. pobeg_is_raya@mail.ru

Московцев Алексей Александрович - к.м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории регуляции агрегатного состояния крови ФГБНУ «Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии, Россия, Москва, 125315, ул. Балтийская, д. 8.

Колесов Дмитрий Валерьевич - к.ф.-м.н, научный сотрудник лаборатории регуляции агрегатного состояния крови ФГБНУ «Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии, Россия, Москва, 125315, ул. Балтийская, д. 8.

Ощепков Максим Сергеевич, д.х.н., зав. кафедрой Химии и технологии биомедицинских препаратов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Сдвиговая деформация представляет собой силу трения, создаваемую кровотоком, приложенную по касательной к эндотелию, и является ключевым индуктором комплекса сигнальных путей, опосредуемых тирозинкиназами, интегринами, ионными каналами, мембранными липидами, гликокаликсом и другими клеточными компонентами. В статье рассмотрено влияние сдвиговой деформации на адаптацию эндотелиальных клеток с использованием микрофлюидной системы в качестве модели для создания контролируемых гидродинамических условий.

Ключевые слова: микрофлюидика, эндотелий, сдвиговая деформация, механотрансдукция, клеточный стресс

Assessment of the influence of hydrodynamic conditions created by flow in a microfluidic device on the adaptation of endothelial cells

Mylnikova A.N.¹, Moskovtsev A.A.², Kolesov D.V.², Oshchepkov M.S.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²Research Institute of General Pathology and Pathophysiology, Moscow, Russian Federation

Shear stress is the frictional force generated by the blood flow applied tangentially to the endothelium. Shear stress is a major inducer of a complex of signaling pathways mediated by tyrosine kinases, integrins, ion channels, membrane lipids, the glycocalyx, and other cellular components. The article examines the effect of shear stress on the adaptation of endothelial cells using a microfluidic system as a model for creating controlled hydrodynamic conditions.

Key words: microfluidics, endothelium, shear deformation, mechanotransduction, cellular stress

Введение

Эндотелиальные клетки, выстилающие стенки сосудов, являются одними из важнейших регуляторных элементов кровеносной системы. Эндотелий активно контролирует степень расслабления и сужения сосудов, экстравазацию растворенных веществ, жидкости и клеток крови, удерживает баланс между коагуляцией и фибринолизом и играет главную роль в регуляции иммунных реакций, воспаления и ангиогенеза [1-3]. Одним из наиболее важных механических стимулов для эндотелиальных клеток является напряжение сдвига или сдвиговая деформация, которая представляет собой силу трения, создаваемую кровотоком, приложенную по касательной к эндотелию. [4,5] В случае возникновения избыточного стресса, вызванного сдвиговой деформацией, запускается адаптивный механизм, называемый развернутым белковым ответом (UPR), позволяющим клеткам восстанавливать гомеостаз.

Начало действия сдвиговой деформации влечет за собой последовательность процессов, происходящих

в эндотелиальной клетке в различном временном масштабе. Ранними событиями в этой последовательности являются изменения ионного состава, опосредуемые ионными каналами; передача механической силы на различные части клетки, главным образом посредством цитоскелета, так, что в качестве механосенсора может выступать весь цитоскелет эндотелиальной клетки с ассоциированными сигнальными каскадами, активирующимися в определенных «горячих» точках [6]. Эти сигнальные системы участвуют в трансдукции механической деформации и, по-видимому, формируют специфические для действующих на клетку сил комбинации сигнальных молекул разной химической природы, транскрипционных факторов, кодируя информацию о сдвиговой деформации и передавая ее в ядро; активирующаяся в ответ на это экспрессия генов формирует долговременные изменения в цитоскелете, направленные на адаптацию клетки к механической нагрузке [7].

Для создания контролируемых гидродинамических условий, позволяющих изучать влияние сдвиговой деформации активно применяются микрофлюидные технологии, нашёвшие обширное применение как в молекулярной биологии, так и в биотехнологии [8].

Экспериментальная часть

Для имитации выстилки сосуда была использована гибридная эндотелиоцитоподобная клеточная линия с адгезионным типом роста EA.Hy926, любезно предоставленная Dr. C.J. Edgel (University of North Carolina, USA). Линия была получена путем слияния первичной эндотелиальной клеточной линии HUVEC с клеточной линией аденокарциномы легкого A-549.

Для изучения адаптации клеток к сдвиговой деформации было разработано микрофлюидное устройство с двумя симметричными каналами сечением 250x200 мкм (рисунок 1). Один канал использовался в качестве контрольного – в нем поддерживалась минимальная объемная скорость, необходимая для обновления среды (1 мкл/мин), во втором создавалось сдвиговое напряжение при подаче ростовой среды с объемной скоростью 400 мкл/мин.

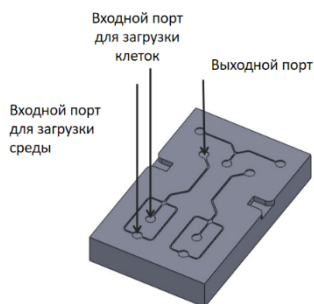


Рис.1. Трехмерная модель микрочипа.

Микрофлюидное устройство разрабатывалось с использованием систем автоматизированного проектирования (САПР). При этом задавалась геометрия будущего устройства и рассчитывались параметры потока жидкости в чипе, такие, как траектории течения, поле скоростей, распределение сдвигового напряжения на стенке. Устройство изготавливалось из кремнийотверждающегося полимера полидеметилсилоксана (Sylgard184, Dow Corning) методом мягкой литографии. В качестве подложки использовали покровные стекла толщиной 150 мкм, обработанные кислородной плазмой при давлении 0,5 - 1 мм рт. ст., что обеспечивало надежную герметичность устройства и достаточную степень гидрофилизации поверхности, необходимую для адгезии клеток.

Готовый чип подключали к замкнутой проточной системе на основе прецизионной дозирующей системы Nemesys (Cetoni). Контроль температуры осуществлялся с помощью термоэлектрического модуля Пельтье, управляемого контроллером с обратной связью по температуре.

Для культивирования клеток использовали среду DMEM с добавлением 4,5 г/л глюкозы, 10% инактивированной телячьей эмбриональной сыворотки, 50 мкг/мл гентамицина, 2 ммоль/л L-глутамина, 1% NEAA и фактора роста НАТ. Культивирование проходило в инкубаторе («Sanyo», Япония) при 37°C в 5% CO₂/95% воздушной атмосфере. При культивировании в микрофлюидном чипе без обогащения атмосферы углекислым газом в среду дополнительно добавляли HEPES с конечным содержанием 20 мМ для поддержания необходимого уровня pH и препятствия закисления среды в процессе жизнедеятельности клеток. Для загрузки в чип использовалась клеточная суспензия 9,5 млн клеток в 1 мл питательной среды DMEM с добавлением 4,5 г/л глюкозы, 10% инактивированной телячьей эмбриональной сыворотки, 50 мкг/мл гентамицина, 2 ммоль/л L-глутамина, 1% NEAA и фактора роста НАТ, также дополнительным добавлением 20 мМ HEPES буфера. Полученная суспензия загружалась в микрофлюидную систему с помощью шприца.

Для моделирования физиологической сдвиговой деформации в диапазоне 2-6 Па, а также минимальной сдвиговой деформации в 0.01 Па, применялась система шприцевых помп Nemesys (Cetoni, Германия). Для исследования влияния сдвиговой деформации, создаваемой в естественных условиях током крови по сосудам на адгезию клеток, регуляцию системы гомеостаза и экспрессию шаперонов осуществлялась инкубация уже адгезированных к поверхности клеток в микрофлюидном чипе при постоянной подаче среды со скоростью, близкой к физиологическим значениям скорости крови в сосудах сопоставимого диаметра и составляющую 400 мкл/мин в течение 6 или 12 часов.

Анализ уровня экспрессии GRP78 проводили с использованием метода непрямой иммунофлуоресценции.

В процессе эксперимента были использованы 2 режима подачи ростовой среды - с низкой скоростью 1 мкл/мин в течение 24 часов с последующей фиксацией клеток (статический контроль); с низкой скоростью 1 мкл/мин в течение 12 часов, затем со скоростью 400 мкл/мин в течение 6 или 12 часов с последующей фиксацией клеток. После инкубации в микрофлюидном устройстве клетки фиксировали в течение 15 минут 4% параформальдегидом, пермеабелизировали в течение 15 минут 0,5% раствором Тритон X-100 и блокировали в течение 40 минут 4% раствором БСА (бычьим сывороточным альбумином). При этом в системе сохранялась постоянная температура 37°C.

Инкубацию с раствором первичных антител к GRP78 (Abcam, Великобритания) проводили в течение ночи при температуре +4 °C. После этого устройство промывали буферным раствором и инкубировали с соответствующими вторичными флуоресцентно-мечеными (FITC) антителами (KPL, США) в течение 30 минут в темноте при комнатной температуре.

Визуализацию конечных результатов анализа проводили после тщательной промывки системы фосфатно-солевым буферным раствором при помощи конфокального лазерного сканирующего микроскопа Nikon Eclipse TE 2000-и. Полученные конфокальные изображения в 16-битном TIFF-формате были обработаны в программном обеспечении Image Pro. Сегментация изображений осуществлялась путём применения пороговой фильтрации по интенсивности, а затем макроса для подсчета объектов. Объекты, представляющие собой клетки и фрагменты клеток, сортировали по площади и отбрасывали те из них, которые не превышают порогового значения.

Заключение

В ходе данной работы был применен подход, основанный на биомоделировании микрофлюидных чипов *in vitro* и разработан ряд конструкций чипов, имитирующих различные участки кровеносного русла - прямые отрезки, области ветвлений и изгибы. В каналы были загружены эндотелиоцитоподобные клетки, образующие плотный монослой на одной из стенок канала, что является перспективной моделью, имитирующей стенку сосуда.

В результате было обнаружено повышение содержания, участвующего в UPR белка GRP78 в эндотелиальной клетке в ответ на повышение сдвиговой деформации, действующей на клетку (рисунок 2).

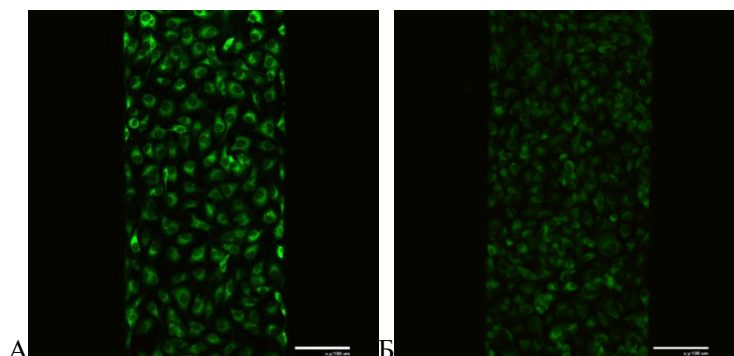


Рис. 2. Примеры микрофотографий клеток, экспрессирующих GRP78, при действии сдвиговой деформации высокой (А) и низкой (Б) интенсивностей в чипах с микроканалами без ветвлений (при 400 кратном увеличении)

Было обнаружено, что уровень экспрессии GRP78 коррелирует с изменениями сдвиговой деформации в местах ветвлений или изгибов. Таким образом, будучи геном стрессового ответа, участвующим в ответе на стресс эндоплазматического ретикулума, GRP78 вовлечен в адаптацию клетки к сдвиговой деформации.

Список литературы

1. Krüger-Genge A., Frank R., Jung F. Vascular Endothelial Cell Biology: An Update//Int J Mol Sci. – 2019. - Vol. 20 (18). - p. 4411
2. Firasat S., Hecker M., Binde L., Abdul R Asif. Advances in endothelial shear stress proteomics// Proteomics – 2014. – Vol. 11(5). - p. 611–619
3. Zilberman-Rudenko J., Joanna L. Sylman, Kathleen S. Garland, Cristina Puy, Andrew D. Wong, Peter C. Searson, Owen J.T. McCarty. Utility of microfluidic devices to study the platelet-endothelium interface// Platelets. – 2017. – Vol. 28(5). – p. 449–456.
4. E. VanBavel. Effects of shear stress on endothelial cells: Possible relevance for ultrasound applications//Progress in Biophysics and Molecular Biology. – 2007. – Vol. 93. - p. 374–383
5. Ibra S. Fancher, Irena Levitan. Endothelial inwardly-rectifying K⁺ channels as a key component of shear stress-induced mechanotransduction.// Current Topics in Membranes. – 2020. – Vol. 85. – p. 59-88
6. I. Fleming, B. Fisslthaler, M. Dixit, and R. Busse, “Role of PECAM-1 in the shear-stress-induced activation of Akt and the endothelial nitric oxide synthase (eNOS) in endothelial cells// J. Cell Sci. – 2005. - Vol. 118 (18). - pp. 4103–4111.
7. Московцев А. А., Колесов Д. В., Мильникова А. Н., Зайченко Д. М., Соколовская А. А., Кубатиев А. А. Ответы эндотелиальных клеток на деформацию сдвига: механотрансдукция, клеточный стресс и адаптация // Патологическая физиология и экспериментальная терапия. 2017. Т. 61. No 4. С. 112-125.
8. Мильникова А.Н., Ощепков М.С., Соловьева И.Н., Московцев А. А., Колесов Д. В. Применение микрофлюидных технологий в современной биотехнологии// Химическая промышленность сегодня. – 2023. - №6. – стр.46-52

УДК 547.1

Семёнкин А.С., Кезикова Е.А., Хамраева Ш.К., Ощепков М.С.

Синтез новых бифункциональных хелатирующих агентов к катиону галлия(III)

Семёнкин Алексей Сергеевич – аспирант 4-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; semyonkin.aleksey@gmail.com;

Кезикова Екатерина Александровна – магистрант 1-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов;

Хамраева Шахзода Камолиддин кизи – магистрант 1-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов;

Ощепков Максим Сергеевич – д.х.н., доцент, заведующий кафедрой химии и технологии биомедицинских препаратов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлено получение бифункциональных хелатирующих агентов для галлия(III), обладающих аминогруппой для их дальнейшей конъюгации с высокомолекулярными или биологически активными соединениями.

Ключевые слова: бифункциональный хелатирующий агент, комплексон, органический синтез.

SYNTHESIS OF NEW BIFUNCTIONAL CHELATING AGENTS FOR GALLIUM(III) CATION

Semyonkin A.S, Kezikova E.A., Khamraeva S.K., Oshchepkov M.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article presents the preparation of bifunctional chelating agents for gallium(III), possessing an amino group for their further conjugation with high molecular weight or biologically active compounds.

Key words: bifunctional chelating agent; complexone; organic synthesis

Последние десятилетия отмечены появлением и развитием персонализированной медицины и тераностики, что связано с прогрессом в области диагностики, медицинской визуализации и нанотехнологии. К современным методам визуализации относятся магнитно-резонансная томография, позитронно-эмиссионная томография, компьютерная томография и однофотонная эмиссионная компьютерная томография. Такие методы как ПЭТ и ОФЭКТ основаны на применении радиоактивных изотопов элементов (фтор-18, галлий-68, цирконий-89, иод-124 и др.) [1], которые характеризуются различными временами полураспада, и, соответственно, различной интенсивностью сигнала. Такие изотопы как углерод-11, кислород-15 и фтор-18, могут быть использованы только в составе органических соединений, что накладывает ограничения на их применимость, обусловленные скоростью реакции и необходимостью очистки полученных веществ. Поэтому широко используются изотопы переходных металлов, которые могут образовывать комплексные соединения с определёнными лигандами, поскольку такие реакции протекают быстро и не требуют стадии очистки. Тем не менее, существуют определённые требования к подобным лигандам: образующиеся комплексы должны обладать высокой константой связывания с целевым металлом и низкими – с другими металлами, которые присутствуют в биологических окружениях, таких как железо и медь

и/или быть достаточно инертными для того, чтобы замещение металла не происходило в значительных количествах во время диагностической процедуры [2]. Среди переходных металлов следует выделить галлий-68, который имеет период полураспада 68 мин, и что делает его достаточно удобным для применения, а также обеспечивает малую радиационную нагрузку на организм пациента.

Для хелатирования металлов применяют лиганды различной структуры – краун-эфир, ферроцены, тиосемикарбазоны и др., но наиболее широкое применение нашли полиамино-поликарбоксовые лиганды, такие как этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетраил)тетрауксусная кислота (тетраксен, DOTA), N,N'-di(2-гидроксибензил)этилендиамин-N,N'-диуксусная кислота (HBED) и др (рис.1) [3]. Эта группа подразделяется на ациклические и циклические лиганды, которые отличаются различными условиями образования комплексов. Как правило, циклические лиганды требуют более высоких температур для того, чтобы достигнуть предорганизации, позволяющей координировать катион металла. Ациклические хелаторы часто могут образовывать комплексы при комнатной температуре, однако могут образовывать комплексы различного состава, что может влиять на их распределение в организме.

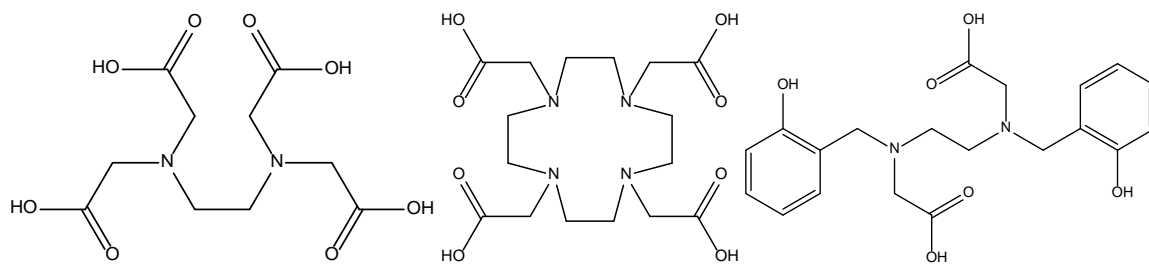


Рис. 1. Химические структуры хелаторов EDTA, DOTA и HBED

Помимо термодинамических и кинетических параметров связывания с катионами металлов, для биомедицинских применений также могут быть важны другие параметры, такие как возможность конъюгации хелаторов с другими молекулами – лекарственными веществами, красителями, высокомолекулярными соединениями, биохимические лиганды – за счёт введения в структуру хелатора реакционноспособных функциональных групп, которые не влияют на параметры комплексообразования. Подобные соединения получили название «бифункциональные хелатирующие агенты» (БХА). Такими функциональными группами могут быть карбоксильные, малеимидные, изотиоцианатные, аминогруппы и другие [4]. Принцип применения бифункциональных хелатирующих агентов приведён на рис. 2: в данном случае хелатор связан с молекулой вектором, которым может быть витамин, антитело, сахарид, белок, для связывания с рецептором, (гипер)экспрессированным на поверхности молекулы, в которую необходимо доставить радионуклид. Линкер, который связывает БХА с вектором может быть «нулевой длины» - т.е., молекулы могут быть связаны друг с другом непосредственно, либо представлять собой

молекулярную цепь определённой длины для обеспечения необходимой степени свободы для вектора.

В данной работе представлено получение ациклического бифункционального хелатирующего агента на основе базовой структуры HBED. Целевые соединения были получены согласно представленному на рис. 2 методу. Салициловый альдегид подвергли нитрованию с получением двух изомеров: 3- и 5-нитросалицилового альдегида, которые разделяли кристаллизацией из раствора щёлочи. Затем было получено асимметричное соединение **4** путём последовательного образования оснований Шиффа соответствующих альдегидов с предварительно полученным N-Вос-этилендиамином и снятием защиты соляной кислотой. После восстановления соединения **4** борогидридом натрия было получено соединение **5**, которое выделяли путём доведения pH до ~7,5, в результате чего соединение выпадало в виде жёлтого осадка. Алкилирование проводили в безводном ацетонитриле с карбонатом натрия в качестве основания. Полученное соединение очищали методом хроматографии и восстанавливали до целевого соединения (**7**) гидразином с никелем Ренея в качестве катализатора.

Таблица 1. Константы стабильности некоторых бифункциональных хелатных комплексов $^{67/68}\text{Ga}$ ($\log \beta_1$) и условия их получения [5]

Хелатор	$\log \beta_1$	Условия связывания с $^{67/68}\text{Ga}$	Радиохимический выход (%)
DOTA	21,3	pH=4,8, 5 мин, 95°C	>90
NOTA	30,7	pH=3,5, 10 мин, 95°C	>95
TRAP	26,24	pH=3, 3 мин, 40°C	95
DATA ^m	21,7	pH=4,7, 1 мин, 25°C	97
Diamsar	Н/Д	0.1 M CH ₃ COONa, 35 мин, 85°C	98
H ₂ dedpa	28,11	0.1 M CH ₃ COONa, 10 мин, 25°C	97
HBED	38,51	pH=4,2, 4 мин, 25°C	99
NTP(PrHP) ₃	33,34	pH=7,4, 25°C	98

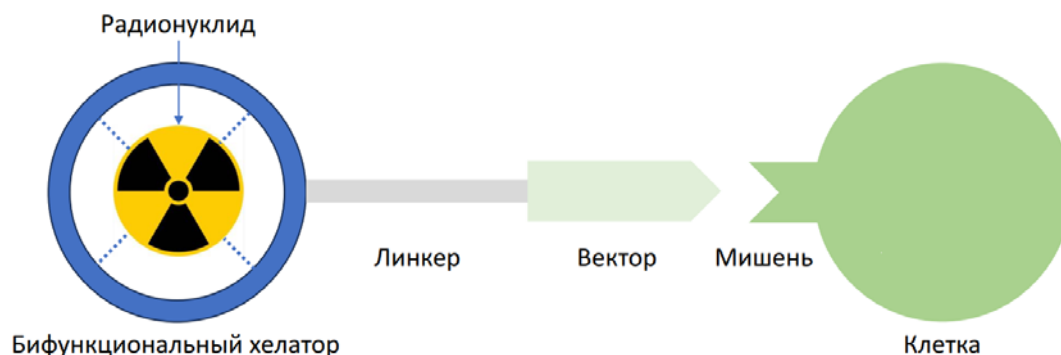


Рис.2. Принцип использования бифункциональных хелаторов

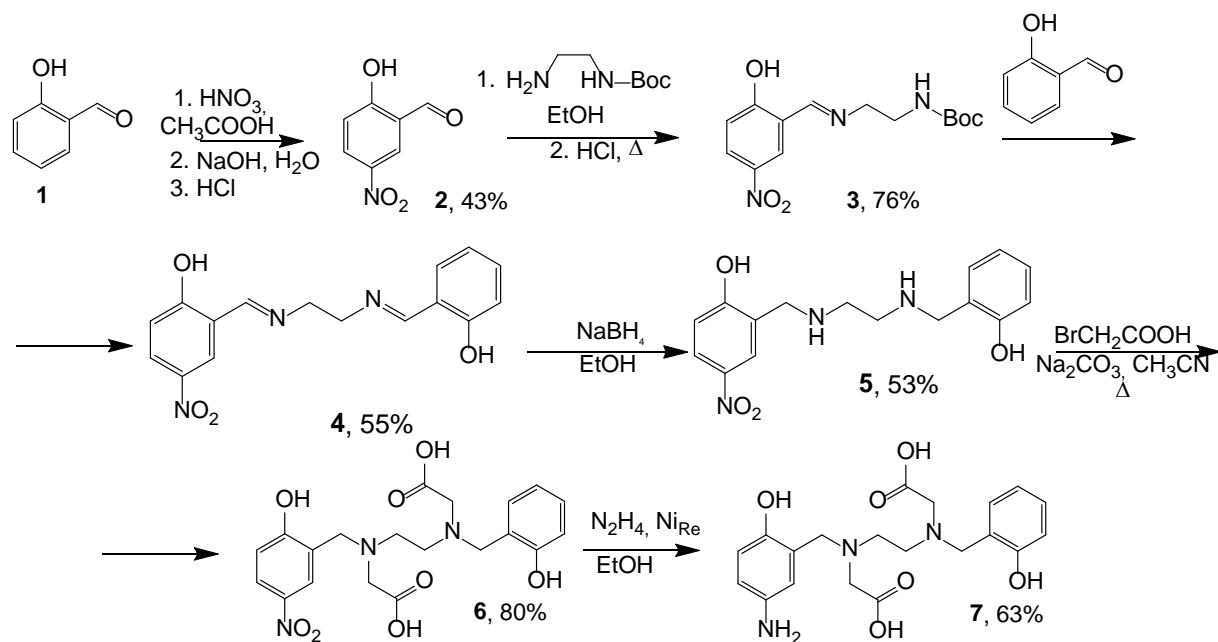


Рис. 2. Схема получения бифункционального хелатирующего агента

Таким образом в рамках работы осуществлен синтетический путь к получению несимметричного HBED через образование несимметричного основания Шиффа с последующим восстановлением и N-алкилированием эфирами монобромуксусной кислоты;

Подобраны условия синтеза и очистки для аминокислот и нитро-производных HBED. Полученный хелатор в дальнейшем будет конъюгирован с производными 1,8-нафталевого ангидрида для флуоресцентной и ПЭТ визуализации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).

The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FSSM-2022-0003).

Список литературы

1. Crişan G. et al. Radiopharmaceuticals for PET and SPECT imaging: A literature review over the last

decade //International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Vol. 23. – №. 9. – P. 5023.

2. Baranyai Z. et al. Equilibrium, kinetic and structural studies of AAZTA complexes with Ga³⁺, In³⁺ and Cu²⁺ //European Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 2013. – №. 1. – P. 147-162.
3. Lattuada L. et al. The synthesis and application of polyamino polycarboxylic bifunctional chelating agents //Chemical Society Reviews. – 2011. – Vol. 40. – №. 5. – P. 3019-3049.
4. Brechbiel M. W. Bifunctional chelates for metal nuclides //The quarterly journal of nuclear medicine and molecular imaging: official publication of the Italian Association of Nuclear Medicine (AIMN)[and] the International Association of Radiopharmacology (IAR),[and] Section of the Society of. – 2008. – Vol. 52. – №. 2. – P. 166.
5. Polivanova A. G. et al. Bifunctional gallium cation chelators //Fine Chemical Technologies. – 2022. – Vol. 17. – №. 2. – P. 107-130.

УДК 54.44

Любушкин Т.Г., Кузнецова С.М.

Пирометаллургическая переработка кварц-лейкоксена с получением фотокатализатора со структурой псевдобрукита

Любушкин Т.Г., email: timlub2000@gmail.com

Кузнецова Софья Михайловна – магистр группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе предлагается методика переработки кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского нефтетитанового месторождения с получением фотокаталитически активной фазы псевдобрукита. Процесс получения псевдобрукита включает в себя пирометаллургическую обработку кварц-лейкоксена в присутствии оксидной добавки. Образование фазы псевдобрукита подтверждается результатами фазового анализа. На основании литературных данных был сделан вывод о потенциале использования полученного псевдобрукита в качестве фотокатализатора для процессов окислительной деструкции органических загрязнителей в сточных водах.

Ключевые слова: псевдобрукит, кварц-лейкоксен, фотокатализатор, водоочистка, пирометаллургия.

Pyrometallurgical processing of quartz-leucoxene to produce a photocatalyst with a pseudobrookite structure

Lyubushkin T.G., Kuznetsova S.M.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The work proposes a method for processing quartz-leucoxene concentrate from the Yaregskoye oil-titanium deposit to obtain a photocatalytically active phase of pseudobrookite. The process of producing pseudobrookite involves the pyrometallurgical treatment of quartz-leucoxene in the presence of an oxide additive. The formation of the pseudobrookite phase is confirmed by the results of phase analysis. Based on the literature data, it was concluded that the resulting pseudobrookite has the potential to be used as a photocatalyst for the processes of oxidative destruction of organic pollutants in wastewater.

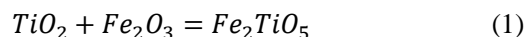
Key words: pseudobrookite, quartz-leucoxene, photocatalyst, water treatment, pyrometallurgy.

Трудноокисляемые органические вещества представляют собой серьезную экологическую проблему. Для их удаления применяются мембранные, окислительные и сорбционные процессы. На практике эти методы часто обладают значительными недостатками, такими как низкая эффективность, дороговизна или образование более токсичных продуктов распада [1]. Недостатки традиционных методов становятся причиной для разработки усовершенствованных окислительных процессов (АОР).

В последние годы активно изучаются методы фотокаталитической очистки сточных, в этой области себя хорошо зарекомендовали фотокатализаторы на основе соединений титана [2, 3]. Их фотокаталитическая активность обуславливается полупроводниковой природой, которая при поглощении энергии кванта света позволяет взаимодействовать с водой, кислородом и другими веществами с образованием радикалов.

В Российском Химико-Технологическом Университете им. Д. И. Менделеева была разработана пирометаллургическая технология получения псевдобрукита из крупнотоннажного отхода добычи сланцевой нефти на Ярегском нефтетитановом месторождении – кварц-лейкоксенового концентрата (далее КЛК). Предлагаемая концепт-технология заключается в совместном высокотемпературном спекании КЛК с оксидом железа (III). Спекание

проводилось на протяжении 4 часов при 1450 °С, соотношение компонентов стехиометрическое согласно протекающему механизму, приведенному в уравнении 1.



Для определения состава полученных образцов был проведен фазовый анализ, результаты которого приведены на рисунке 1.

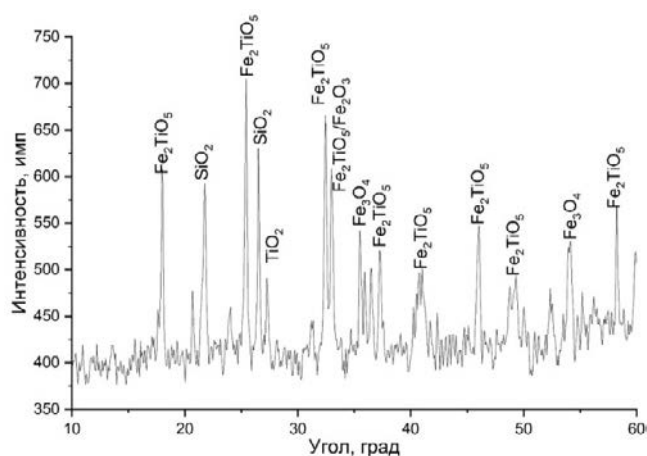


Рисунок 1 – результаты фазового анализа образца продукта спекания

Проведенный фазовый анализ подтвердил образование псевдобрукита в результате предлагаемого пирометаллургического передела

КЛК. Наличие в составе продукта спекания железной окарины и рутила говорит о недостаточном контакте фаз в ходе пирометаллургической обработки. Вероятно, полное вовлечение рутила в синтез псевдобрукита возможно при измельчении компонентов шихты до наноразмерных частиц.

Одно из наиболее перспективных направлений применения полученного псевдобрукита является его использование в качестве фотокатализатора для процессов окислительной деструкции органических поллютантов в сточных водах. Основное преимущество псевдобрукита перед наиболее изученными рутилом и анатазом (TiO_2) заключается в высокой фотокаталитической активности наблюдаемой в видимом спектре света, а не только в ультрафиолете [4]. В литературе также отмечается успешное применение псевдобрукита в качестве фотокатализатора при проведении процесса Фентона [5].

Предлагаемая технология переработки КЛК позволяет не только перерабатывать крупнотоннажный отход, но и получать ценный титансодержащий продукт. По мнению авторов, значительные запасы КЛК и простота предлагаемого метода получения псевдобрукита делают дальнейшие разработки в этой области крайне перспективными.

Список литературы

[1] Renita A. A. et al. A review on analytical methods and treatment techniques of pharmaceutical wastewater // *Desalination and Water Treatment*. – 2017. – Т. 87. – С. 160-178.

[2] Emzhina V.V., Kuzin E. N., Babusenko E S., Krutchinina N. E. Photodegradation of tetracycline in presence of H_2O_2 and metal oxide based catalysts // *Journal of Water Process Engineering* 2021. V. 39 101696.

[3] Иванцова Н. А., Кузин Е. Н., Чурина А. А. Фотокаталитическая очистка воды от фенола и формальдегида // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 275–281.

[4] Waqas M. et al. Multi-shelled $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ heterostructured hollow microspheres for enhanced solar water oxidation // *Nano Research*. – 2017. – Т. 10. – С. 3920-3928.

[5] Anh H. C. et al. Small band gap ferric pseudobrookite as a new photo-Fenton catalyst for degradation of phenolic acid // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. – 2022. – Т. 7. – №. 3. – С. 100453.

УДК 669.054.8; 628.31

Кузин Е.Н., Кузнецова С.М.

Отходы металлургических производств – сырье для получения комплексных коагулянтов

Кузин Евгений Николаевич к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии Kuzin.e.n@muctr.ru

Кузнецова Софья Михайловна – магистр группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул.

Героев Панфиловцев, д. 20

Металлургическая промышленность – направление характеризующее образование огромных количеств различных отходов. Окарины, шлаки, скрапы, шламы процессов газоочистки – вот лишь краткий перечень отходов, не перерабатываемых в настоящее время. В статье рассмотрена возможность потенциального использования металлургических отходов (пыль установок очистки отходящих газов) металлургического предприятия в качестве сырья для получения комплексных коагулянтов. Изучен состав отходов образующихся в процессе газоочистки сталеплавильной печи, получен образец комплексного титансодержащего коагулянта. Доказана повышенная эффективность комплексного реагента в сравнении с традиционными коагулянтами.

Ключевые слова: металлургия, отходы, комплексные коагулянты

WASTES OF METALLURGICAL PROCESSES – RAW MATERIALS FOR OBTAINING COMPLEX COAGULANTS

Kuzin E.N., Kuznetsova S.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The metallurgical industry is a direction characterized by the formation of huge quantities of various wastes. Scales, slag, scrap, sludge from gas cleaning processes - this is just a short list of waste that is not currently processed. The article examines the possibility of the potential use of metal-containing waste (dust from waste gas purification units) of a metallurgical enterprise as a raw material for the production of complex coagulants. The composition of waste generated during the gas cleaning process of a steel-smelting furnace was studied, and a sample of a complex titanium-containing coagulant was obtained. The increased effectiveness of the complex reagent in comparison with traditional coagulants has been proven.

Key words: metallurgy, waste, complex coagulants

Введение

Вопросам инженерной защиты окружающей среды уделяется все больше внимания. Новые процессы и аппараты, реагенты и технологии применяемые для очистки газов, обезвреживания сточных вод или переработки отходов являются не просто средством защиты окружающей природной среды, но и полноценным экономическим инструментом в рамках реализации концепций устойчивого развития и экономики замкнутого цикла.

Металлургическое производство является одним из лидеров рейтинга «антиэкологичности». Огромные объемы сточных вод образуемых при эксплуатации теплотехнического и газоочистного оборудования, тонны оксидов металлов и азота выбрасываемых в атмосферный воздух в процессе выплавки металлов, миллионы тонн твердых металлосодержащих отходов ежегодно размещаемых на хранение на шлакоотвалах предприятий – вот основные направления воздействия предприятий металлургического сектора на окружающую природную среду.

Несомненно, большая часть размещаемых на хранение отходов могут быть использованы вторично в качестве сырья для производств пигментов, коагулянтов или в качестве добавки к различным материалам, что ставит перед технологами амбициозную и сложную задачу.

Вопросам очистки природных сточных и оборотных вод металлургических производств в

последнее время уделено особое внимание поскольку требования к сбросу постоянно ужесточаются и обеспечение надлежащего качества сбрасываемых или оборотных вод является неотъемлемым элементом успешности производства. Физико-химическая очистка несомненно является наиболее распространенной и включает в себя коагуляция/флокуляцию в сочетании с процессами седиментации/флотации. К сожалению, традиционные коагулянты на основе солей алюминия и железа уже морально устарели и имеют ряд серьезных недостатков [1].

На смену традиционным коагулянтам приходят более современные комплексные представляющие из себя смесь солей нескольких металлов разной валентности [2-3]. Не меньший интерес со стороны ученых вызывают титансодержащие коагулянты продемонстрировавшие высокую эффективность в процессах очистки сточных вод различного происхождения [4-5]. Несмотря на высокую эффективность стоимость данных реагентов достаточно высока, что существенно ограничивает их повсеместное применение.

Выходом из сложившейся ситуации может стать использование комплексных реагентов на основе солей алюминия или железа, модернизированные соединениями титана [6]. Еще одним технологическим ходом позволяющим снизить стоимость титансодержащих реагентов является использование в качестве сырья крупнотоннажных

минеральных отходов, в том числе металлургических производств.

Основной целью данной работы является оценка возможности использования железосодержащей пыли установок газоочистки сталеплавильной печи в качестве сырья для получения комплексных титансодержащих коагулянтов.

Материалы и методы исследования

Химический состав кислых растворов анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с магнитной плазмой на приборе Скайград (г. Королев, Россия).

Состав твердых образцов анализировали методом точно-зондового анализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL1610LV с энергодисперсионным спектрометром SSD X-MaxIncaEnergy (JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания).

Комплексный коагулянт получали растворением пыли от установки газоочистки сталеплавильной печи металлургического предприятия Московской области в водных растворах тетрахлорида титана с концентрацией 10 % мас. Соотношение фаз Т:Ж 1:100 при температуре 100 °С. В качестве образца сравнения использовали чистую соляную кислоту эквивалентной концентрации.

Образцы коагулянтов испытывали на сточной воде линии нанесения гальванических покрытий металлургического предприятия Московской области. Пробную коагуляцию проводили на лабораторном флокуляторе VELP 4 (Италия) в соответствии с методикой проведения Jar-тестов. Время быстрой коагуляции 2 минуты, медленной 8 минут, время седиментации 30 минут [6]. В качестве образца сравнения использовали хлорид железа (II). Коррекцию pH проводили 1 %-ным раствором гидроксида натрия.

Параметры сточной воды используемой в экспериментах:

- Взвешенных веществ 211 мг/дм³;
- Содержание ионов хрома (VI) – 27,4 мг/дм³;
- Содержание соединений железа общего – 37 мг/дм³;
- pH – 3,24.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 представлены данные по химическому составу образца пыли установки газоочистки сталеплавильной печи.

Таблица 1. Химический состав пыли %

Fe в т.ч. (Fe _x O _y)	Al	Ca	Na	Si	S	Др. примеси (Ni, Cu, Cr и пр)
88,5	2,2	4,6	0,7	1,1	1,4	1,5

Из данных таблицы 1 видно, что основную часть пыли составляет железо в чистом виде или форме оксидов. Примеси кремния, натрия и кальция обусловлены введением добавок раскислителей, а примеси цветных металлов – легирующих компонентов.

Данные по эффективности извлечения соединений железа из окалины растворами тетрахлорида титана и соляной кислоты представлены на графике рис. 1.

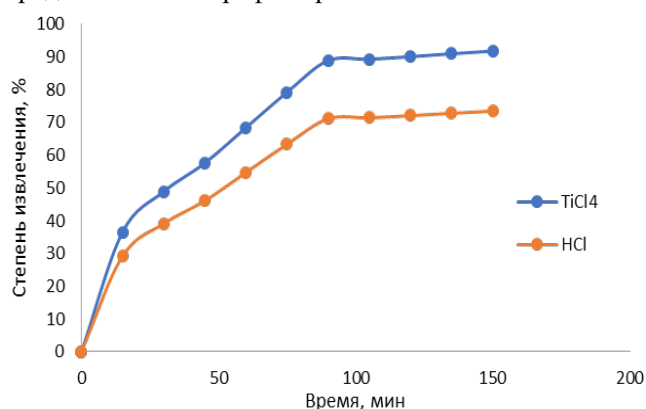


Рис. 1 Степень извлечения соединений железа из пыли

Из данных графика рис. 1 видно, что степень выщелачивания соединений железа при использовании водных растворов тетрахлорида титана была в среднем на 15 % выше, чем при использовании растворов соляной кислоты эквивалентной концентрации. Данное явление в первую очередь объясняется повышенной реакционной способностью тетрахлорида титана за счет образования широкого спектра промежуточных продуктов гидролиза [7].

Полученные растворы содержали 7,1 и 6,2 % хлоридов железа (в пересчете на чистое Fe) и были исследованы в процессе очистки реальной сточной воды. Данные по остаточному содержанию взвешенных веществ и соединений хрома, а также по времени осаждения и скорости фильтрации коагуляционных шламов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Эффективность очистки сточной воды

Образец	Конц. Cr, мг/дм ³	Конц. Fe, мг/дм ³	Сод. Взв. вещ., мг/дм ³	Время осажд., сек	Скор филт. мл мин
TiCl ₄	0,02	0,09	1,2	150	65
HCl	0,13	0,33	26,8	320	42
FeCl ₂	0.12	0.31	18.6	270	53

Из данных таблицы 2 видно, что применение комплексных коагулянтов полученных в процессе растворения пыли в водном растворе тетрахлорида титана позволяет существенно повысить эффективность очистки и максимально снизить

остаточные концентрации загрязняющих веществ (хром/железо/взвешенные вещества).

Скорость седиментации коагуляционных шламов при использовании комплексного реагента была примерно в 2 раза выше, в скорость фильтрации 1,25 – 1,5 раза выше. Повышенная эффективность и

интенсификация процессов удаления осадка в первую очередь связаны с процессами зародышеобразования и флокуляции, протекающими на поверхности продуктов гидролиза соединений титана [6, 8-9].

Образец полученный обработкой пыли раствором соляной кислоты, а также товарный хлорид железа были менее эффективны в процессе очистки и не позволили достигнуть норматива по остаточному содержанию соединений хрома.

Заключение

На основании полученных в результатах исследования данных был сделан вывод о возможности использования пыли установок очистки отходящих газов сталеплавильной печи в качестве сырья для производства комплексных титансодержащих реагентов.

Полученный образец коагулянта продемонстрировал высокую эффективность в процессе очистки сточных вод линии нанесения гальванических покрытий металлургического производства Московской области. Остаточные концентрации поллютантов при использовании комплексного коагулянта были в среднем в 2,0 – 3,0 раза ниже, чем при использовании традиционных реагентов. Помимо повышенной эффективности комплексных реагентов было отмечено существенное ускорение процессов седиментации (2 раза) и фильтрации (1,25- 1,5 раза) коагуляционных шламов.

Список использованной литературы

1. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М., Науч. изд., 2005 – 576 с.
2. Кручинина, Н. Е., Гордиенко М. Г., Кузин Е. Н., Войновский А. А. Оптимизация процесса

получения отвержденных форм алюмокремниевого флокулянта-коагулянта для применения в очистке сточных вод //Безопасность в техносфере. -2012. -№ 4 (37). -С. 21-25.

3. Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н. Получение отвержденных форм алюмокремниевого коагулянта и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки // Цветные металлы - 2016. - № 10. - С. 8-13

4. Gan Y. et al Potential of titanium coagulants for water and wastewater treatment: Current status and future perspectives // Chemical Engineering Journal. - 2021. . №126837.

5. Thomas M. Bağ J., Królikowska J. Efficiency of titanium salts as alternative coagulants in water and wastewater treatment: Short review// Desalination and Water Treatment. – 2020. - V. 208. P. 261-272.

6. Кузин Е. Н. Титансодержащие коагулянты в процессах очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. № 4 (84). С. 16-23

7. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Гидролиз и химическая активность водных растворов $TiCl_4$ // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 885 – 889.

8. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие Текст. // М.: ИКЦ «Академкнига». -2007 – 308 с.

9. Shon, H. K., Vigneswaran, S., Kim, I. S., Cho, J., Kim, G. J., Kim, J. B., Kim, J.-H. Preparation of Titanium Dioxide (TiO_2) from Sludge Produced by Titanium Tetrachloride ($TiCl_4$) // Flocculation of Wastewater. Environmental Science & Technology. 2007. V. 41, N. 4. P. 1372–1377

УДК 004.8

Юркин М.Е., Аверина Ю.М., Маслик К.В.

Проектирование чистых производственных помещений с применением IDEF0-моделирования

Юркин Максим Евгеньевич – студент группы МТ-28; iurkin.m.e@muctr.ru .

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., заведующий кафедрой ЛогЭКИ;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Маслик Кирилл Владимирович;
ООО «Системные решения»,
Россия, Москва, 105005, ул. Радио, д. 23/9 стр 2, офис 2.

В статье рассмотрены вопросы, связанные с проектированием чистых помещений, играющих ключевую роль в обеспечении эффективной и безопасной работы в различных отраслях, где требуется высокий стандарт чистоты и контроля за окружающей средой. Сложность современных технологических процессов, таких как производство фотошаблонов, фармацевтика и микроэлектроника, выдвигает требования к тщательному проектированию инженерных систем. В настоящей работе мы углубимся в аспекты бизнес-процесса, используя IDEF0-моделирование.

Ключевые слова: бизнес-процесс, проектирование, чистые помещения, IDEF0

Designing Clean Manufacturing Spaces Using IDEF0 Modeling

Iurkin M.E.¹, Averina J.M.¹, Maslik K.V.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² «LLC System Solutions», Moscow, Russian Federation

The article discusses issues related to the design of clean rooms, playing a key role in ensuring efficient and safe operations in various industries where a high standard of cleanliness and environmental control is required. The complexity of modern technological processes, such as the production of photomasks, pharmaceuticals, and microelectronics, necessitates careful engineering system design. In this work, we will delve into the aspects of the business process using IDEF0 modeling.

Key words: business process, design, clean rooms, IDEF0

Введение

В условиях быстрого технологического развития и растущих требований к чистоте и безопасности в производственных средах, проектирование чистых производственных помещений становится неотъемлемым этапом в различных отраслях. Сложность и высокие стандарты чистоты, предъявляемые современными технологическими процессами, обуславливают необходимость тщательного проектирования инженерных систем, направленного на эффективное управление окружающей средой [1].

Деятельность различных предприятий немыслима без применения чистых помещений, в которых реализованы автономные системы вентиляции и кондиционирования воздуха, а также другие специализированные инженерные решения. Эти технически сложные системы направлены на обеспечение необходимого микроклимата и высокого уровня чистоты. Основная цель — гарантировать высокое качество производимой продукции и обеспечить безопасность персонала в процессе трудовой деятельности.

Для достижения этих целей крайне важно правильно проектировать чистые помещения. Процесс разработки подразумевает учет разнообразных аспектов, включая архитектурные и конструктивные решения, инженерные системы отопления, вентиляции и кондиционирования

воздуха, автоматизацию и газоснабжение. Проект чистых помещений обязан соответствовать строгим нормативным документам, регулирующим данные процессы [2].

Реализация технологических инноваций в организационной структуре требует глубокого анализа и осмысления особенностей соответствующих бизнес-процессов. Для обеспечения адекватного исследования и понимания данных особенностей активно применяется инструментарий, представляющий собой визуальные средства моделирования. Одним из таких эффективных инструментов является IDEF0 (Integrated DEFinition for Function Modeling) диаграмма, предоставляющая систематический метод анализа и документирования бизнес-процессов.

IDEF0 диаграмма представляет из себя графический метод, основанный на системном подходе к моделированию функций в рамках организации. Основным элементом диаграммы — это прямоугольник, который представляет собой функциональный блок, а стрелки обозначают потоки данных и управления между этими блоками. Ключевым преимуществом IDEF0 диаграммы является ее способность визуализации иерархии функций и их взаимосвязей, что делает ее эффективным инструментом для анализа и оптимизации бизнес-процессов [3-5].

В графическом представлении диаграммы основной элемент представлен прямоугольником, который соотносится с функцией, процедурой или работой, выполняемой в рамках организации. Этот элемент представляет процесс, рассматриваемый как система, преобразующая входные ресурсы в выходные. Однако при включении всех параметров, используемых в модели, функциональные блоки, отображающие функции, не обеспечивают подробного описания процесса преобразования входной информации в конечный результат.

В структуре IDEF0 второй важной составляющей являются стрелки. На диаграмме процесса в IDEF0 стрелки, направленные в функцию слева, предназначены для отображения потоков материальных ресурсов, информации или документов. Входные ресурсы проходят через функцию (работу, процесс) и претерпевают преобразование. Результатом этого преобразования выступают материальные выходы или информация, представленные стрелками, направленными вправо от объекта.

Влияние управления на диаграмме IDEF0 представлено выходным параметром, информационный поток которого (рецикл) направляется обратно к предшествующим функциям модели. Этот поток может возвращаться как к управляющим параметрам, так и к входным изменяемым ресурсам бизнес-процесса.

На диаграмме IDEF0 все потоки информации представлены с возможностью разветвления, что отражает, например, возможность использования одних и тех же ресурсов в различных функциях или применение общего алгоритма управления. Также возможно разделение одного ресурса на несколько частей, где каждая из них может использоваться в различных функциональных блоках. Графически это

отображается изменением обозначения информационных потоков после точки разветвления.

С целью уменьшения сложности задачи и максимальной формализации процедуры анализа бизнес-процесса на диаграмме отображаются только те информационные ресурсы, которые используются в ходе анализа модели. Количество входов и выходов с каждой стороны прямоугольника, представляющего функцию, ограничивается шестью. Количество последовательных функций в одной IDEF0-диаграмме составляет от трех до шести. В случае, если объем ресурсов в модели превышает установленный лимит, создаются информационные объекты, объединяющие несколько семантически связанных параметров.

С учетом предписанных правил и особенностей конкретного бизнес-процесса возможно разработать IDEF0-диаграмму (рис 1.). Процесс построения данной диаграммы предполагает строгую формализацию и определение ключевых параметров. В соответствии с предложенными стандартами, на диаграмме отражаются только те информационные ресурсы, которые являются существенными для анализа модели.

На построенной IDEF0-диаграмме бизнес-процесса отчетливо выделяется алгоритм управления, определяющий, каким образом осуществляется воздействие на каждую функцию в рамках процесса. Этот алгоритм представлен в виде информационных потоков и контрольных параметров, подчеркивая механизмы управления и влияния на ресурсы.

Каждая функция на диаграмме имеет своего владельца процесса, ответственного за ее выполнение. Это позволяет четко определить роли и обязанности участников процесса, улучшая координацию и контроль за выполнением функций.

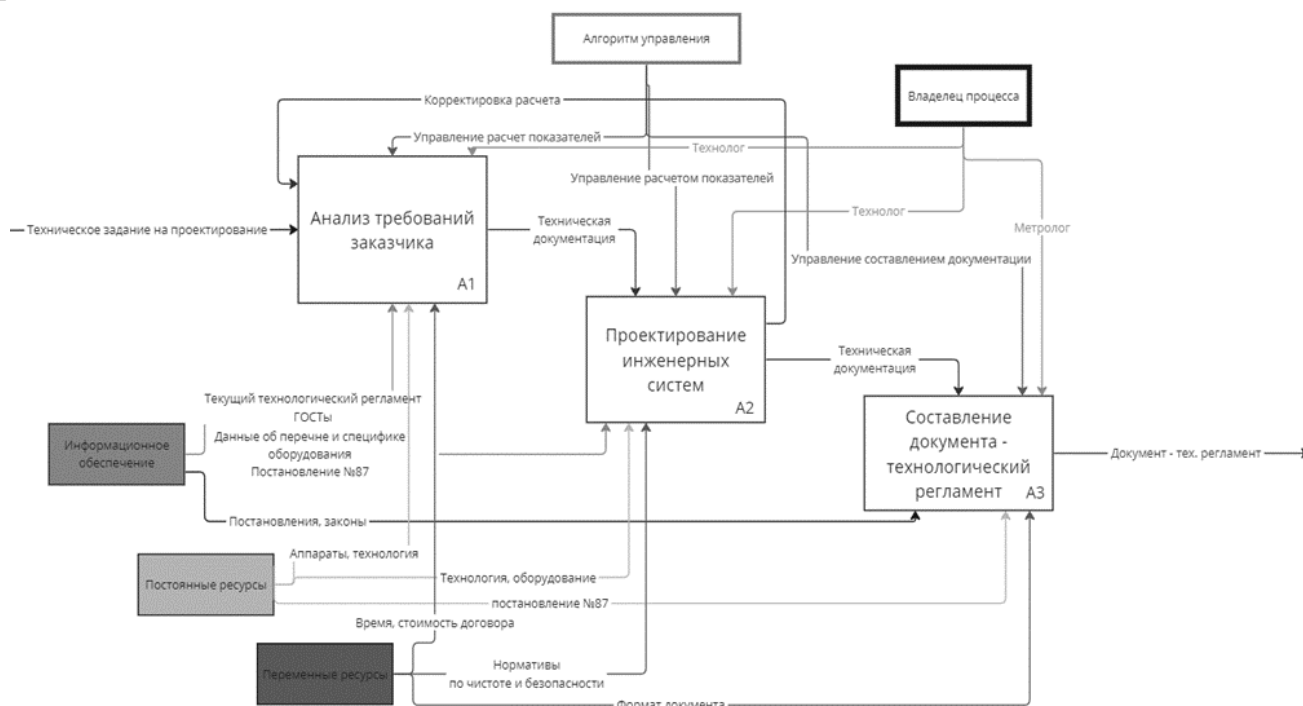


Рис 1. IDEF0-диаграмма бизнес-процесса проектирования чистого помещения

Пункты информационного обеспечения включают в себя соответствующие ГОСТы, постановления правительства и данные об оборудовании. Эти элементы обеспечивают стандартизацию и контроль качества в ходе процесса, а также предоставляют необходимую информацию для принятия решений и оптимизации функциональных блоков.

На созданной IDEF0-диаграмме бизнес-процесса также представлены как постоянные, так и переменные ресурсы, связанные с каждой функцией. Это дополнительное уточнение позволяет выделить стабильные элементы, которые всегда присутствуют в процессе, и переменные факторы, которые могут изменяться в зависимости от контекста или условий.

Все вместе данное дополнительное описание придает диаграмме не только структурную ясность, но и конкретизацию взаимосвязей между ключевыми аспектами бизнес-процесса.

Итоговым результатом данной IDEF0-диаграммы бизнес-процесса будет разработка технологического регламента для чистого помещения. Этот технологический регламент представляет собой систематизированный документ, содержащий ключевые параметры и процедуры, необходимые для обеспечения высокого стандарта чистоты в производственном помещении.

Заключение

Таким образом, представленная статья об исследовании и разработке бизнес-процесса проектирования чистых производственных помещений для фотошаблонов, с использованием IDEF0-диаграммы, подчеркивает важность системного подхода к управлению данной областью. Процесс построения диаграммы позволяет четко выделить ключевые функции, владельцев процесса, алгоритмы управления и информационное

обеспечение, создавая тем самым основу для эффективного проектирования чистых помещений.

Использование IDEF0-моделирования обеспечивает не только структурную ясность и наглядность представления бизнес-процесса, но также выявляет важные аспекты, такие как постоянные и переменные ресурсы. Результатом данного исследования является разработка технологического регламента для чистого помещения, который становится ключевым инструментом обеспечения высоких стандартов чистоты и безопасности в производственных условиях.

Таким образом, предложенный подход к моделированию бизнес-процесса, сочетающий технологическую детализацию и системную организацию, является важным этапом в обеспечении эффективного управления и проектирования чистых производственных помещений.

Список литературы

1. Проектирование чистых помещений в условиях импортозамещения: тенденции и перспективы: сайт. - URL: <https://npjnews.com/interview/proektirovanie-chistyh-pomeshhenij-v-usloviyah-importozameshheniya-tendenczii-i-perspektivy/> (дата обращения 12.12.2023).
2. Вильям Уайт. Проектирование чистых помещений. Клинрум. Москва, 2004, - 360 страниц.
3. Богомолов Б.Б. Организационно-экономическое моделирование. Моделирование бизнес-процессов. – М: РХТУ, 2011. – 96 с.
4. Богомолов Б.Б. Информационный менеджмент и жизненный цикл информационных систем – М: РХТУ, учебное пособие / Москва, 2010. – 9 с.
5. Программный комплекс моделирования реактора гидрохлорирования кремния // Программные продукты и системы. 2022. № 3. С. 472-481.

УДК 628.11

Зверева О.В., Аверина Ю.М., Заходякин Г.В., Рублева С.А.

Основные вехи развития систем водоподготовки

Зверева Ольга Владимировна – ведущий инженер; zvereva.o.v@muctr.ru

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., заведующий кафедрой ЛогЭКИ;

Заходякин Глеб Викторович - старший преподаватель;

Рублева Софья Алексеевна - инженер-исследователь.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

На протяжении всей истории развития очистных систем предпринимались многочисленные попытки сделать воду более вкусной и безопасной. В данной статье рассмотрена история развития способов очистки воды, начавшаяся тысячи лет назад с изобретений Гиппократ и Архимеда, которые оказали значительное влияние на сегодняшние системы водоподготовки.

Ключевые слова: чистая вода, система водоподготовки, открытия, изобретения.

Key milestones in the development of water treatment systems

Zvereva O.V., Averina Yu.M., Zakhodyakin G.V., Rubleva S.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Throughout the history of the development of treatment systems, numerous attempts have been made to make water tastier and safer. This article examines the history of the development of water purification methods, which began thousands of years ago with the inventions of Hippocrates and Archimedes, which had a significant impact on today's water treatment systems.

Key words: clean water, water treatment system, discoveries, inventions.

Сегодня для очистки воды существует множество химических и физических способов и часто многие системы используют комбинацию этих методов. В большинстве развитых стран вода проходит через крупномасштабные очистные сооружения, что гарантирует потребителям соответствие стандартам безопасности по качеству воды. Однако, даже в развитых странах не у всех есть доступ к городскому водопроводу и, например, в сельской местности люди могут использовать воду только из колодца. Сегодня можно просто купить высокоэффективный и недорогой фильтр для очистки воды. Однако, в прошлом чего только не использовали люди, чтобы получить чистую питьевую воду. Наши предки были весьма изобретательны в этом плане, а некоторыми из их находок мы пользуемся по сей день. В данной статье рассмотрим, как развивались системы очистки воды на протяжении веков.

Современная водоподготовка постоянно развивается, благодаря технологическим достижениям, которые продолжают совершенствовать методы очистки воды. Однако люди очищали питьевую воду на протяжении тысячелетий. Еще в 2000 году до н.э. письменные свидетельства говорят о том, что обработка питьевой воды была рекомендована и широко практиковалась некоторыми культурами. Люди знали, что можно сделать воду чище нагрев ее или, пропустив через слой песка и гравия. Мутность и вкус воды были основной движущей силой самых ранних систем водоочистки. Тогда мало что было известно о микроорганизмах и химических соединениях [1].

Самая ранняя химическая обработка воды датируется около 1500 г. до н.э., когда впервые был использован процесс коагуляции с применением

квасцов, с помощью которых из воды удаляли твердые соединения. Этот способ был обнаружен и внедрен древними египтянами. Археологи даже нашли произведения искусства, изображающие этот процесс, на стенах гробниц Рамзеса II и Аменофиса II [1].

С появлением физической фильтрации очистка воды стала более сложной, но в тоже время более эффективной. К 500 году до н.э. «Отец медицины» Гиппократ обнаружил, насколько важна чистая вода для человеческого организма, как для общего состояния здоровья, так и для восстановления после травм и болезней. Он изобрел метод просеивания воды, который получил название «Рукав Гиппократ», основным назначением, которого было улавливание примесей, вызывающих неприятный вкус и запах (рис.1).

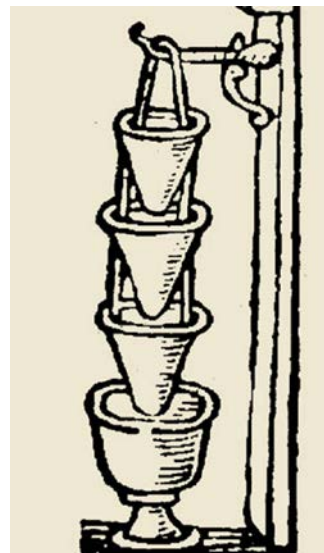


Рис.1. Фильтр - «Рукав Гиппократ».

По мере развития научного прогресса в области очистки воды все большее внимание уделялось крупномасштабным системам водоснабжения. Между 300 и 200 годами до н.э. Рим начал строить свои акведуки. В переводе с латыни aqua означает «вода», а ducere – «вести». Римские акведуки – сложные инженерные сооружения, которые работали исключительно от действия силы тяжести и переносили воду на чрезвычайно большие расстояния (рис.2). Они применялись специально для снабжения водой крупных городов и промышленных районов Римской империи, обеспечивая регулярную и контролируемую подачу в места, где воды не хватало. Только в городе Риме имелось одиннадцать акведуков протяженностью более 400 км, на строительство которых потребовалось более 500 лет. Большинство акведуков были подземными сооружениями, чтобы защитить их во время войны и предотвратить загрязнение. Самые ранние акведуки были сделаны из глиняных плиток [1, 2].



Рис.2. Римский акведук.

С древних времен акведуки удовлетворяли основные потребности людей в питьевой воде и для сельского хозяйства. С тех пор, как люди начали жить общинами и обрабатывать землю, управление водными ресурсами стало ключевым фактором благополучия и процветания сообщества. Поселения, расположенные непосредственно рядом с источником пресной воды, выкапывали шахты в грунтовых водах для создания колодцев, а также создавали цистерны для сбора и хранения дождевой воды. Подземные акведуки и те, что построены в виде мостов на поверхности, позволили общинам не только получить доступ к чистой и пресной воде, но и жить дальше от источника воды и использовать больше земель для посева культур, которая в противном случае была бы непригодна для сельского хозяйства [2]. В тот же период, Архимед разрабатывал собственные изобретения, одно из которых, водяной шнек для подъема воды (рис. 3).

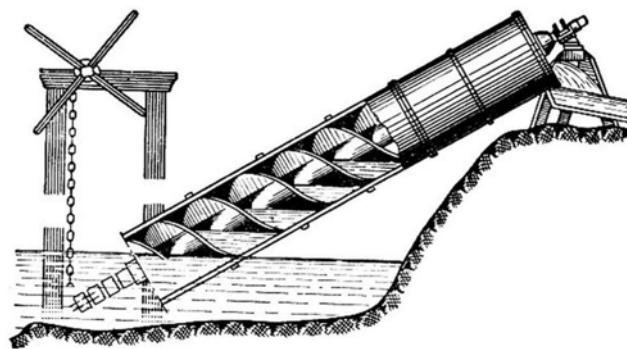


Рис.3. «Винт Архимеда» для транспортировки воды на возвышенности.

В средние века (500-1500 гг. н.э.) водоснабжение оставалось прежним. Эти столетия также известны как «Темные века» из-за отсутствия научных инноваций. После падения Римской империи вражеские войска разрушили многие акведуки, а новые больше не строились. Таким образом, следующий важный шаг в системах очистки воды произошел только в 1600-х годах. В 1627 году Сэр Фрэнсис Бэкон начал эксперименты с опреснением. Он считал, что, если морскую воду несколько раз пропустить через песчаный фильтр, она станет пресной. Хотя эти гипотезы были безуспешными, они заложили основу для последующих прорывов в области очистки воды.

К 1676 году появились достаточно мощные микроскопы для изучения микроорганизмов в воде. В 1700-х годах были применены первые фильтры для воды бытового назначения. Они были сделаны из шерсти, губки и древесного угля. В 1804 году в Шотландии была построена первая городская станция очистки воды, спроектированная Робертом Томом. Очистка воды была основана на медленной фильтрации через песок, а воду распределяли лошади и повозки. В следующие два десятилетия инженеры усовершенствовали эту систему, проложили первые водопроводные трубы и в кульминации появилось первое в мире общественное водоснабжение [1, 2].

Полвека спустя, в 1854 году, было обнаружено, что эпидемия холеры распространилась через воду, причем в районах, где были установлены песчаные фильтры, вспышка оказалась менее серьезной. Британский ученый Джон Сноу обнаружил, что непосредственной причиной вспышки стало загрязнение водопровода сточными водами. Его наблюдения за распространением холеры убедило городские власти отключить насосы, что моментально остановило вспышку эпидемии [3]. Затем, он применил хлор для очистки воды, что положило начало к обеззараживанию воды. Поскольку вода имела нормальный вкус и запах, в конце концов был сделан вывод, что хорошие вкус и запах сами по себе, не гарантируют безопасности питьевой воды. Это открытие привело к тому, что правительства разных стран начали устанавливать в городском водопроводе песочные фильтры для воды и проводить хлорирование. Таким образом, было

введено первое государственное регулирование общественного водоснабжения. Впоследствии доктор Фуллер обнаружил, что фильтрация воды работает намного лучше, когда ей предшествуют методы коагуляции и осаждения. Между тем, такие болезни, переносимые водой, как холера и брюшной тиф, становились все менее и менее распространенными по мере того, как во всем мире завоевывало популярность хлорирование воды [4].

Первые два десятилетия 20-го века были отмечены непрерывными исследованиями в сфере фильтрации. В 1924 для улучшения качества воды стали использовать порошкообразный активированный уголь несмотря на то, что древесный уголь использовался в этих же целях 40 веков назад. Когда было обнаружено негативное воздействие хлора на живые организмы, специалисты по водоснабжению начали искать альтернативные средства для дезинфекции воды. В 1902 гипохлорит кальция и хлорид железа были смешаны в системе питьевого водоснабжения в Бельгии, что привело как к коагуляции, так и к дезинфекции. В 1906 озон впервые был применен в качестве дезинфицирующего средства во Франции. Десять лет спустя, в 1914 году, были установлены первые стандарты питьевой воды [5]. К 1940 году эти стандарты распространились на муниципальные источники воды. В 1972 году был принят Закон о чистой воде, за которым в 1974 году последовал Закон о безопасной питьевой воде [6].

Начиная с 1970 годов проблемы общественного здравоохранения перешли от болезней, передаваемых через воду, вызываемых болезнетворными микроорганизмами, к антропогенному загрязнению воды, такому как остатки пестицидов, промышленные отходы и органические химикаты. В настоящее время водоочистные сооружения адаптированы и применяются, помимо фильтров, такие методы, как аэрация, флокуляция и адсорбция активным углем, а открытие обратного осмоса в 1980-х годах показало один из самых эффективных способов сделать питьевую воду для населения более полезной [7-9].

Таким образом, мастерство древних римлян позволило им построить мощные сооружения, которые все еще стоят тысячи лет спустя. Сегодня

акведуки все еще можно найти в некоторых местах во Франции, Германии, Испании и Турции. Многие методы, которые римляне использовали в своих акведуках, можно увидеть в современных канализационных коллекторах и системах водного транспорта. Современные водяные винты выглядят по-другому, но теория, лежащая в их основе, такая же, как у Архимеда, та же концепция применяется ко многим современным промышленным насосам.

Список литературы

1. S.M. Enzler. History of water treatment – [Электронный ресурс] URL: <https://www.lenntech.com/history-water-treatment.htm#ixzz8J2y5nEf0>
2. Cartwright, M. Aqueduct. World History Encyclopedia. Retrieved from – [Электронный ресурс] URL: <https://www.worldhistory.org/aqueduct/>
3. Cholera. History.com Editors – [Электронный ресурс] URL: <https://www.history.com/topics/inventions/history-of-cholera>
4. Christman, Keith. (1998). The history of chlorine. Waterworld, 14 (8), 66-67
5. Jamie Knotts. A Brief History of Drinking Water Regulations. 1999, Vol.8, Issue 4.
6. Summary of the Clean Water Act – [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-clean-water-act>
7. Аверина, Ю. М. Интенсификация процесса аэрации при удалении ионов железа из воды : специальность 05.17.01 "Технология неорганических веществ" : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Аверина Юлия Михайловна. – Москва, 2016. – 22 с.
8. Аверина, Ю. М. Практическое изучение основ технологии обезжелезивания природных вод до питьевого качества различными режимами фильтрации с применением керамических мелкопористых трубчатых мембран / Ю. М. Аверина, В. В. Меньшиков // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, № 1(160). – С. 82-85.
9. Аверина, Ю. М. Комплексный подход к проблеме обезжелезивания воды / Ю. М. Аверина, Д. В. Павлов, С. О. Вараксин // Водоочистка. – 2010. – № 12. – С. 23-26

УДК 004.94

Краснов Д.О.

Электронные и транспортные свойства деформированных палладиевых нанотрубок

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9, e-mail: krasnov.d.o@muctr.ru.

С помощью релятивистского метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн исследованы электронные структуры одностенных хиральных и нехиральных палладиевых нанотрубок. Показано, что уровень Ферми разделяет кривые валентной зоны и зоны проводимости. Нанотрубки являются полуметаллическими. Спин-орбитальная связь приводит к расщеплению дисперсионных кривых до 0,15 эВ. Однородная деформация приводит к изменению электронных состояний на уровне Ферми. Механическая деформация некоторых палладиевых нанотрубок может управлять поведением оптических щелей в терагерцовом диапазоне, что можно использовать в электронных устройствах.

Ключевые слова: моделирование, палладий, нанотрубки, квантовая химия, спин-орбитальная связь, зонная структура.

Electronic and transport properties of deformed palladium nanotubes

Krasnov D.O.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Using the relativistic method of linearized augmented cylindrical waves, the electronic structures of single-walled chiral and non-chiral palladium nanotubes have been studied. It is shown that the Fermi level separates the valence band and conduction band curves. Nanotubes are semi-metallic. Spin-orbit coupling leads to splitting of dispersion curves up to 0.15 eV. Uniform deformation leads to a change in electronic states at the Fermi level. Mechanical deformation of some palladium nanotubes can control the behavior of optical slits in the terahertz range, which can be used in electronic devices.

Keywords: modeling, palladium, nanotubes, quantum chemistry, spin-orbit coupling, band structure.

Введение

Нанотрубки из благородных металлов представляют большой интерес в физике, химии, катализе и являются очень перспективными для использования в нанотехнологиях, например, при изготовлении электронных устройств. Различные методы [1–7] разработаны для синтеза нанотрубок из Pt, Au, Pd и Ag и являются предметом многих междисциплинарных исследований. В частности, палладиевые нанотрубки можно получить, исходя из палладиевой нанопроволоки и применяя метод электронно-лучевого утонения. Такие нанотрубки имеют треугольную сетку с рядами атомов, спирально закрученными вокруг оси проволоки [1, 2]. Спиральные металлические нанотрубки интенсивно исследовались теоретически и экспериментально, и сообщается, что нанотрубки обладают отличными электронными и механическими свойствами, квантовым баллистическим транспортом и каналами проводимости, возникающими из их спиральной структуры [8–14]. Однако, насколько известно, детальное исследование зонной структуры палладиевых нанотрубок, которые, как ожидается, будут иметь электронные свойства, сильно отличающиеся от свойств объемного палладия, не проводилось, поскольку атомы палладия в нанотрубках имеют в два раза меньшее координационное число, а электронные свойства нанотрубок должны быть чувствительны к их хиральности и диаметру. Палладий — тяжелый металл и для его соединений обязательно следует учитывать спин-орбитальное взаимодействие. Более того, в случае нанотрубок спин-орбитальное

взаимодействие проявляется особенно сильно; из-за цилиндрической структуры нанотрубок электронные состояния соответствуют квазиклассическим электронным орбитам по часовой стрелке и против часовой стрелки, окружающим трубку, что приводит к большим значениям орбитального магнитного момента и спин-орбитального взаимодействия даже в случае углеродных трубочек [15–17]. Таким образом, расчет спин-зависимой зонной структуры палладиевых нанотрубок является актуальной задачей.

Нанотрубки могут подвергаться различным механическим деформациям, таким как скручивание, растяжение, сжатие, изгиб или сплющивание, а физические свойства трубочек можно настраивать, управляя их формой [18–25]. Эта область исследований, называемая наноэлектромеханикой, демонстрирует быстрое развитие и имеет решающее значение для понимания и применения оптических и электронных свойств нанотрубок. Впервые были изучены электромеханические свойства углеродных нанотрубок. Дисперсионные соотношения и плотность плотности деформированных углеродных нанотрубок с различной хиральностью и режимами деформации были проанализированы теоретически на основе модели сильной связи Хюккеля [26], а их электромеханические реакции наблюдались для аксиальных [20, 21], радиальных [22], изгибных [23] и крутильных [27] деформации, многие типы устройств, таких как датчики деформации, движения, датчики массы атомного масштаба, наноскопические маятники, наноактюаторы, наноакселерометры, нановесы и наногирископы, разрабатываются и

реализуются [25, 28–31]. Влияние механической деформации на электронные свойства палладиевых нанотрубок ранее не изучалось.

Целью данной работы является исследование спин- и деформационно-зависимой электронной структуры трубок из палладия. С этой целью мы рассчитаем зонную структуру и электронную плотность хиральных и нехиральных палладиевых трубок с помощью релятивистского метода линейных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) [32–34] и используем результаты для прогнозирования их электронных и электромеханических свойств.

Метод расчета

Метод ЛПЦВ, подробно описанный в работах [32–34], представляет собой всего лишь переформулировку релятивистской теории линейных присоединенных плоских волн (ЛППВ) для трубчатых многоатомных систем. В основе расчетов лежит двухкомпонентный релятивистский гамильтониан

$$H = -\Delta + V(r) + \frac{1}{c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V) \mathbf{p}. \quad (1)$$

Здесь $-\Delta + V(r)$ — оператор нерелятивистского гамильтониана, а третий член — оператор спин-орбитального взаимодействия, c — скорость света, а $\boldsymbol{\sigma}$ — матрица Паули. Для электронного потенциала $V(r)$ применяется маффин-тин приближение и теория локального функционала плотности. В этой модели электронная зонная структура нанотрубки определяется движением свободных электронов в цилиндрической межсферной области и рассеянием

электронов на потенциалах маффин-тин сферы. Примененный метод учитывает и винтовую и вращательную симметрию нанотрубок и может быть использован для любой палладиевой нанотрубки, независимо от ее диаметра и хиральности.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлен результат расчета зонной структуры хиральной палладиевой нанотрубки (5, 3). Это хиральная система без вращательной симметрии, имеющая 98 атомов на элементарную трансляционную ячейку. Однако из-за учета винтовой симметрии ячейка уменьшена до одного атома, и результаты представлены в очень простой форме: всего десять спин-зависимых энергетических дисперсионных кривых в валентной зоне и две низкоэнергетические кривые в зоне проводимости. Уровень Ферми четко разделяет кривые валентной зоны и зоны проводимости. Пересечения дисперсионных кривых на уровне Ферми нет, оптическая щель достигает ширины 0,2 эВ. На этом основании можно сказать, что нанотрубка проявляет полуметаллические свойства. В зонной структуре спин-орбитальное взаимодействие проявляется в виде небольшого расщепления нерелятивистских дисперсионных кривых, равного 0,15 эВ на уровне Ферми, которое при переходе к внутренним состояниям валентной зоны убывает. Спин-поляризация собственных состояний относительно оси нанотрубки практически идеальна (>99%), причем направления поляризации противоположны для расщепленных пар зон.

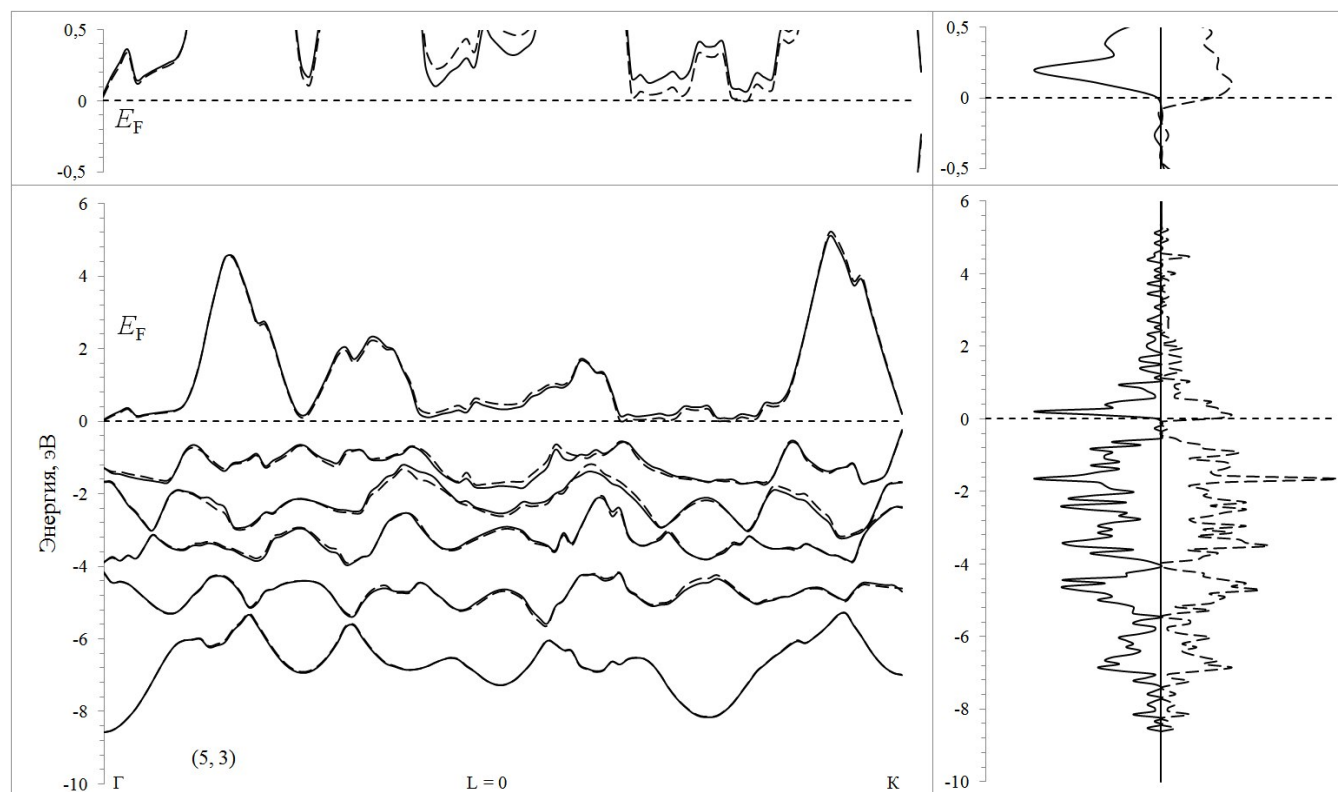


Рис. 1. Зонная структура палладиевой нанотрубки (5, 3). Штриховые и сплошные линии соответствуют зонным состояниям со спинами α и β соответственно

Зонная структура представлена только для положительных значений волновых векторов k , поскольку в случае хиральной трубочки дисперсионные кривые антисимметричны относительно замены k на $-k$; по теореме Крамерса они имеют одинаковые энергии, но противоположную поляризацию спинов.

$$E(k, \alpha) = E(-k, \beta) \quad (2)$$

Более того, как обычно для молекул спиральной симметрии, в случае палладиевой нанотрубки (5, 3) пары состояний $E(k, \alpha)$ и $E(-k, \beta)$ с одинаковыми энергиями, но противоположными спинами характеризуются противоположные скорости электронов.

$$dE(k, \alpha)/dk = -dE(-k, \beta)/dk \quad (3)$$

Недавние теоретические и экспериментальные исследования показали, что транспорт электронов через молекулы со спиральной геометрией может быть зависимым от спина, причем предпочтительная ориентация спина определяется хиральностью молекулы и направлением движения электронов [35–37]. На рис. 2 показаны рассчитанные спин-зависимые значения плотности энергии на уровне Ферми для электронов со спином вверх $N_F(\alpha)|_{k>0}$ и со спином вниз $N_F(\beta)|_{k>0}$ для зоны Бриллюэна $k>0$. Для ненапряженной палладиевой трубки (5,3) $N_F(\alpha)|_{k>0}$ слабо отличается от $N_F(\beta)|_{k>0}$.

В случае палладиевой трубки (5,3) плотность состояний мобильных электронов $N_F(\alpha)|_{k>0}$ и $N_F(\beta)|_{k>0}$ с разными спинами может изменяться с помощью однородных деформаций. Равномерное сжатие нанотрубки на $\Delta d = 0,05 \text{ \AA}$ вызывает быстрое увеличение $N_F(\alpha)|_{k>0}$, что приводит к тому, что $N_F(\alpha)|_{k>0}$ становится примерно в 5 раз больше, чем $N_F(\beta)|_{k>0}$, поэтому концентрация мобильных электронов со спином α в пять раз больше, чем со спином β при движении электрона вдоль оси трубки в положительном направлении. На рис. 3 представлена зависимость ширины запрещенной зоны палладиевой трубки (5, 3) от равномерного сжатия и растяжения.

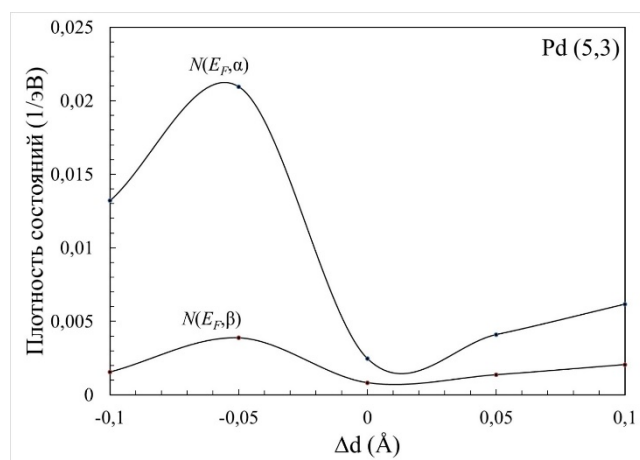


Рис. 2. Изменение плотности электронов $N_F(\alpha)|_{k>0}$ и $N_F(\beta)|_{k>0}$ на уровне Ферми палладиевой нанотрубки (5, 3) в случае растяжения и сжатия

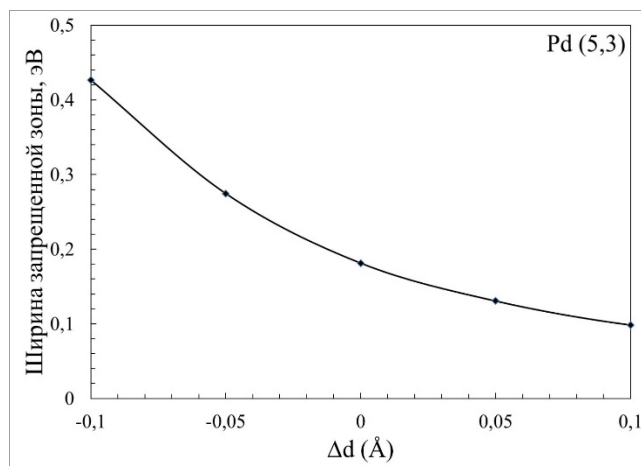


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны палладиевой нанотрубки (5, 3) на уровне Ферми от длины связи в случае растяжения и сжатия

Заключение

Результаты релятивистской метода ЛПЦВ показывают, что палладиевые нанотрубки представляют собой полуметаллические соединения с уровнем Ферми, разделяющим кривые валентной зоны и зоны проводимости, и со спин-орбитальным расщеплением зонных состояний, достигающим 0,15 эВ. Спин-зависимый транспорт электронов можно контролировать путем механической деформации хиральных трубок. В некоторых палладиевых нанотрубках присутствует оптическая щель, поведением которой можно управлять с помощью механических деформаций. Этот эффект может быть использован в терагерцовых электронных устройствах. Отметим, что зонные структуры, полученные методом ЛПЦВ разумно коррелируют с имеющимися нерелятивистскими расчетами. Ширина валентной зоны в палладиевых трубках составляет $E_v=10$ эВ и практически такая же, как в массиве и на низкоиндексных поверхностях палладия.

Список литературы

- [1] Oshima Y., Koizumi H., Mouri K., et al. // Phys. Rev., 2002, № 65 (12), P. 121401.
- [2] Oshima Y., Onga A., Takayanagi K. // Phys. Rev. Lett., 2003, № 91 (20), P. 205503.
- [3] Huang Z., Raciti D., Yu S., et al. // J. Am. Chem. Soc., 2016, № 138 (20), P. 6332–6335.
- [4] Bi Y., Lu G. // Electrochem. Commun., 2009, № 11 (1), P. 45–49.
- [5] Lou X.W., Archer L.A., Yang Z. // Adv. Mater., 2008, № 20 (21), P. 3987–4019.
- [6] Zhang G., Sun S., Cai M., et al. // Scient. Rep., 2013, № 3, P. 1526.
- [7] Hendren W.R., Murphy A., Evans P., et al. // J. Phys.: Condens. Matter, 2008, № 20 (36), P. 362203.
- [8] Oshima Y., Mouri K., Hirayama H., Takayanagi K. // J. Phys. Soc. Jpn., 2006, № 75 (5), P. 053705.
- [9] Del Valle M., Tejedor C., Cuniberti G. // Phys. Rev., 2006, № 74 (4), P. 045408.
- [10] Sen A., Lin C.J., Kaun C.C. // J. Phys. Chem. C, 2013, № 117 (26), P. 13676–13680.

- [11] Ono T., Hirose K. // *Phys. Rev. Lett.*, 2005, № 94 (20), P. 206806.
- [12] Zhang K., Zhang H. // *J. Phys. Chem. C*, 2014, № 118 (1), P. 635–641.
- [13] Shimada T., Ishii Y., Kitamura T. // *Phys. Rev. B*, 2011, № 84 (16), P. 165452.
- [14] Zs D., Cserti Manrique J., Lambert C.J. // *Phys. Rev. B*, 2010, № 81 (7), P. 073103.
- [15] Ando T. // *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2000, № 69 (6), P. 1757–1763.
- [16] Minot E.D., Yaish Y., Sazonova V., McEuen P.L. // *Nature*, 2004, № 428 (6982), P. 536–539.
- [17] Kuemmeth F., Ilani S., Ralph D.C., McEuen P.L. // *Nature*, 2008, № 452 (7186), P. 448–452.
- [18] Craighead H.G. // *Science*, 2000, № 290 (5496), P. 1532–1535.
- [19] Maiti A. // *Nat. Mater.*, 2003, № 2 (7), P. 440–442.
- [20] Tomblor T.W., Zhou C., Alexseyev L., et al. // *Nature*, 2000, № 405 (6788), P. 769–772.
- [21] Minot E.D., Yaish Y., Sazonova V., et al. // *Phys. Rev. Lett.*, 2003, № 90 (15), P. 156401.
- [22] Gómez-Navarro C., de Pablo P.J., Gómez-Herrero J. // *Adv. Mater.*, 2004, № 16 (6), P. 549–552.
- [23] Semet V., Binh V.T., Guillot D., et al. // *Appl. Phys. Lett.*, 2005, № 87 (22), P. 223103.
- [24] Sazonova V., Yaish Y., Üstünel H., et al. // *Nature*, 2004, № 431 (7006), P. 284–287.
- [25] Joselevich E. // *ChemPhysChem*, 2006, № 7 (7), P. 1405–1407.
- [26] Yang L., Han J. // *Phys. Rev. Lett.*, 2000, № 85 (1), P. 154–157.
- [27] Cohen-Karni T., Segev L., Srur-Lavi O., et al. // *Nat. Nanotechnol.*, 2006, № 1 (1), P. 36–42.
- [28] Chiu H.Y., Hung P., Postma H.W.C., Bockrath M. // *Nano Lett.*, 2008, № 8 (12), P. 4342–4346.
- [29] Jensen K., Kim K., Zettl A. // *Nat. Nanotechnol.*, 2008, № 3 (9), P. 533–537.
- [30] Lassagne B., Garcia-Sanchez D., Aguasca A., Bachtold A. // *Nano Lett.*, 2008, № 8 (11), P. 3735–3738.
- [31] Meyer J.C., Paille M.t, Roth S. // *Science*, 2005, № 309 (5740), P. 1539–1540.
- [32] D'yachkov P.N., Makaev D.V. // *Phys. Rev. B*, 2007, № 76 (19), P. 195411.
- [33] D'yachkov P.N., Kutlubayev D.Z., Makaev D.V. // *Phys. Rev. B*, 2010, № 82 (3), P. 035426.
- [34] D'yachkov P.N., Makaev D.V. // *Intern. J. Quant. Chem.*, 2016, № 116 (4), P. 316–324.
- [35] Banerjee-Ghosh K., Dor O.B., Tassinari F., et al. // *Science*, 2018, № 360 (6395), P. 1331–1334.
- [36] Naaman R., Waldeck D.H. // *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2015, № 66, P. 263–281.
- [37] Gutierrez R., Díaz E., Gaul C., Brumme T., et al. // *J. Phys. Chem. C*, 2013, № 117, P. 22276–22284.

УДК 631.417.2

Журавлева О.С.

Поведение ^{14}C - глюкозы, глицина, урацила в лесной подстилке дерново-подзолистой почвы

Журавлева О.С. email: zhuravleva.o.s@muctr.ru

РХТУ имени Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1, РФ.

Изучение поведения меченых ^{14}C представителей трех классов низкомолекулярных органических веществ индивидуальной природы глюкозы, глицина, урацила при внесении в лесную подстилку леса, расположенного в Московской области с растительным опадом в виде хвои, листьев и корней пырея ползучего показало различие в миграционной способности и включении продуктов их трансформации в гумусовые вещества дерново-подзолистой почвы в зависимости от биологической доступности и вида опада, с которым они вносились.

Ключевые слова: растительный опад, органическое вещество почв, гумус, глюкоза, глицин, урацил, дерново-подзолистая почва, низкомолекулярные водорастворимые органические вещества почв.

Behavior of ^{14}C - glucose, glycine, uracil in the forest litter of soddy-podzolic soil

Zhuravleva O.S.

A study of the behavior of ^{14}C -labeled representatives of three classes of low-molecular organic substances of the individual nature of glucose, glycine, uracil when added to the forest floor of a forest located in the Moscow region with plant litter in the form of needles, leaves and roots of wheatgrass showed a difference in migration ability and the inclusion of their transformation products into the humic substances of soddy-podzolic soil, depending on the biological availability and type of litter with which they were introduced.

Key words: plant litter, soil organic matter, humus, glucose, glycine, uracil, soddy-podzolic soil, low molecular weight water-soluble soil organic matter.

Введение. Обновление гумусовых веществ почвы и формирование гумусового профиля за счет органического материала может происходить не только на месте его разложения, но и за счет способных к миграции с водой в нижележащие горизонты низкомолекулярных органических соединений индивидуальной природы, имеющих в любой растительной клетке и высвобождающихся в процессе деструкции растительного опада. [1, 2]. К таким мигрирующим источникам обновления гумусовых веществ можно отнести углевод глюкозу, аминокислоту глицин и гетероциклическое соединение урацил.

В настоящее время исследования поведения водорастворимых органических веществ индивидуальной природы в почву в составе лесного опада, а именно их трансформацию и включение в гумусовые вещества практически не проводятся.

В связи с этим, целью исследований являлась оценка масштабов миграции и закрепления в составе органических веществ почвы углерода глюкозы, глицина и урацила и потенциальной возможности участия внесенных водорастворимых органических веществ индивидуальной природы в обновлении гумусовых веществ в месте внесения в лесную подстилку (*in situ*), и при вымывании продуктов их трансформации в горизонты почвы, расположенные ниже зоны внесения.

Экспериментальная часть. Эксперименты проводились в смешанном елово-лиственном лесу, расположенном на территории Малинского лесничества в Московской области на дерново-подзолистых почвах. Меченые ^{14}C глюкозу, глицин и урацил в составе лесного листового (смесь листьев березы и осины), хвойного (хвоя ели) опада в

капроновых мешочках располагали на поверхности лесной подстилки и в составе подземного (корни пырея ползучего) опада в капроновых мешочках располагали на глубину 0-1 см. Опыт был заложен в позднеосенний период 15 октября, когда температура воздуха не поднималась выше 5°C , что позволило снизить минерализационные потери вносимых веществ за счет жизнедеятельности биоты. Предполагалось, что при низких положительных температурах микробиологическое поглощение изучаемых веществ возможно, а их минерализация ослаблена. Тем самым возможно включение внесенных веществ в состав органического вещества почвы. Кроме того, в позднеосенний период происходит активная внутрипочвенная миграция водорастворимых веществ с осадками, что позволило оценить миграционную способность внесенных веществ.

Отбор проб осуществлялся спустя сорок суток после внесения. Пробы почв с капроновым мешком на поверхности отбирались в трехкратной повторности пробоотборником в виде куба площадью 10 x 10 см и глубиной 10 см.

В лаборатории исследование содержимого капронового мешка и почвенных проб, проводилось раздельно.

Остаточное содержание меченого углерода определяли в процентах от внесенной активности путем измерения скорости счета содержимого мешка с остатками растительного опада (хвои, листьев и корней пырея) и образцов почвы на радиометре «Эксперт-М». Пересчет скорости счета в активность производили методом сравнения с эталоном.

Обсуждение результатов. Остаточное содержание меченых веществ в образцах спустя сорок суток представлены в таблице 1.

Таблица 1. Остаточное содержание меченого углерода спустя сорок суток после внесения, в % от внесенной активности.

В-во	Вид опада	В опаде		В слое 0-10 см		Всего	
		% от внесенной активности	% от остаточного содержания	% от внесенной активности	% от остаточного содержания	% от внесенной активности	% от остаточного содержания
Глицин	хвоя	15,4±0,79	70±7,94	7,04±2,36	30±7,94	22,44±1,57	100
	листья	17,37±1,1	87,67±2,6	2,55±0,72	12,33±2,6	19,92±1,78	100
	корни пырея	7,33±1,14	44,67±4,37	8,95±1,02	55,33±4,37	16,28±1,61	100
Урацил	хвоя	13,42±2,06	60,67±5,36	8,65±1,26	39,33±5,36	22,07±2,07	100
	листья	17,71±2,29	62,67±3,18	8,59±2	29,33±3,93	28,72±4,81	100
	корни пырея	2,83±0,25	31,67±2,96	6,09±0,44	68,33±2,96	8,93±0,4	100
Глюкоза	хвоя	28±4,17	50,67±4,67	30,68±10,31	50,33±5,61	57,69±13,43	100
	листья	44,12±6,25	69,67±7,88	21,4±8,07	30,33±7,88	65,52±12	100
	корни пырея	41,68±3,71	74,33±6,17	14,32±3,6	25,67±6,17	56±3,52	100

Данные, представленные в таблице 1, свидетельствуют о различиях в динамике потерь и перераспределении между зоной внесения и нижележащим слоем почвы меченого углерода в зависимости от меченого вещества и вида опада, с которым оно вносилось.

Наибольшая интенсивность потерь отмечается для урацила и глицина, наименьшая для глюкозы. Общие потери составили для урацила до 77%, глицина до 83%, глюкозы до 58%.

При этом интенсивность потерь возрастала при внесении в почвенный слой с корнями пырея и на поверхность лесной подстилки с хвоей, по сравнению с внесением с листьями.

Большая часть остаточного содержания глицина и урацила в исходном опаде и меньшее просачивание ниже отмечается при внесении с хвоей и листьями (соотношение примерно 2:1,5-1). В случае же внесения глицина и урацила с корнями пырея остаточное содержание их в самих корнях меньше, чем в слое почвы, ниже зоны внесения в отличие от поведения углерода глюкозы, остаточное содержание которого в корнях пырея больше, чем в нижележащем слое почвы.

Такое различие в закреплении и перераспределении меченых веществ между исследуемыми слоями можно объяснить их различием по микробиологической доступности и вовлечения в биологический круговорот. Очевидно,

глюкоза, как более биодоступное вещество, сразу фиксировалась микробной массой и закреплялась в зоне внесения. Об этом косвенно свидетельствуют и различия в закреплении с листьями, как более доступным питательным субстратом для почвенной биоты, по сравнению с хвоей.

Заключение. Полученные результаты свидетельствуют о способности миграции водорастворимых органических веществ индивидуальной природы в почвенном профиле, что подтверждает предположение о потенциальной возможности их участия в обновлении гумусовых веществ и формировании гумусового профиля почв, ниже зоны их образования.

Список литературы

1. Журавлева О.С., Торшин С.П. Превращения урацила, глицина и глюкозы, поступающих в составе опада в лесную подстилку дерново-подзолистой почвы. // Известия ТСХА. – 2023. - № 2. – с. 13-25.
2. Фокин А.Д. Сезонные особенности превращения и транспорта урацила, глицина и глюкозы в почвах подзолистого типа. / А.Д. Фокин, О.С. Журавлева // Почвоведение. – 2009. - № 4. - С. 412-418.

УДК 579.63; 628.31

Кузнецова С. М.

Исследование возможности использования пероксодисерной кислоты в качестве дезинфицирующего реагента

Кузнецова Софья Михайловна – студентка магистратуры группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии; sofya.kuznetsova.2001@list.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Вопросам разработки новых, высокоэффективных дезинфектантов уделяется все больше внимания. В рамках работы проведена оценка возможности использования свежесинтезированной электрохимическим методом пероксодисерной кислоты в качестве дезинфицирующего средства. Установлено, что растворы пероксодисерной кислоты эффективно подавляют рост высших плесневых грибов *Aspergillus niger*. Механизм ингибирования роста включает в себя как подкисление среды, так и ярко-выраженные окислительные (окислительные) свойства.*

*Ключевые слова: пероксодисерная кислота, дезинфектант, *Aspergillus niger*.*

STUDY OF THE POSSIBILITY OF USING PEROXODISULPHURIC ACID AS A DISINFECTANT REAGENT

Kuznetsova S. M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*More and more attention is being paid to the development of new, highly effective disinfectants. As part of the work, the possibility of using peroxodisulfuric acid freshly synthesized by the electrochemical method as a disinfectant was assessed. It has been established that peroxodisulfuric acid solutions effectively inhibit the growth of higher mold fungi *Aspergillus niger*. The mechanism of growth inhibition includes both acidification of the environment and pronounced oxidative (oxidative) properties.*

*Key words: peroxodisulfuric acid, disinfectant, *Aspergillus niger*.*

Введение

Повышение уровня антропогенного воздействия диктует необходимость в поиске новых высокоэффективных реагентов для реализации процессов инженерной защиты окружающей природной среды [1-3]. Сегодня одной из наиболее важных процессов очистки сточных вод является процесс дезинфекции. Инактивация патогенных микроорганизмов и вирусов, вызывающих инфекционные заболевания, предотвращает эпидемии и существенно повышает качество жизни людей [4].

На сегодняшний день обеззараживание стоков проводится под воздействием различных методов, таких как хлорирование, озонирование, облучение УФ, использование ультразвука, при помощи мембран и др. Однако, применение хлора в качестве реагента-дезинфеканта для сточных вод приводит к образованию в воде токсичных, мутагенных и канцерогенных хлорорганических соединений, представляющих опасность для человека и окружающей среды [5].

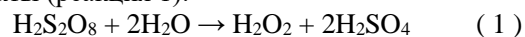
С учетом вышесказанного вопрос поиска новых дезинфицирующих реагентов, способных очищать сточную воду без образования вредных побочных продуктов становится все более актуальным. Научными коллективами кафедры промышленной экологии и кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им Д. И. Менделеева сформулировано предложение о возможности использования пероксодисерной

кислоты в качестве альтернативы существующим реагентам-дезинфекантам.

Основной целью данной работы является оценка возможности использования пероксодисерной кислоты в качестве дезинфицирующего (фунгицидного) реагента.

Экспериментальная часть

Пероксодисерная кислота, реагируя с водой при комнатной температуре образует следующие продукты (реакция 1):



Образование пероксида водорода и серной кислоты дает основание полагать, что данный реагент способен инактивировать рост различных микроорганизмов. В экспериментах использовали как кислые, так и нейтральные растворы пероксодисерной кислоты, полученной электрохимическим методом.

В качестве тест-культуры была выбрана *Aspergillus niger* (высший плесневый гриб) широко встречающийся в различных сточных водах. Данный вид микроорганизмов перед экспериментом культивировали на жидкой питательной среде LB [7] в течении 24 часов при температуре 37 ± 1 °С. Исходное содержание исследуемой культуры в модельной воде составило 3%. Контроль дезинфицирующей активности вели по изменению оптических свойств тест-системы.

Для выполнения обеззараживания модельной воды в неё вносили различный процент добавки раствора пероксодисерной кислоты (от 0 до 20%), выдерживали на качалке в течение 30 (рис. 1), после

чего проводили засев чашек Петри на твердой среде LB [6] в соответствии с методикой, представленной в ГОСТ 34786-2021. В качестве образца сравнения использовали модельную воду без реагента-дезинфеканта.

Через 24±2 часа проводился подсчет колониеобразующих единиц на мл (КОЕ/мл), на основании чего была сформирована таблица 1, отражающая результаты эксперимента.

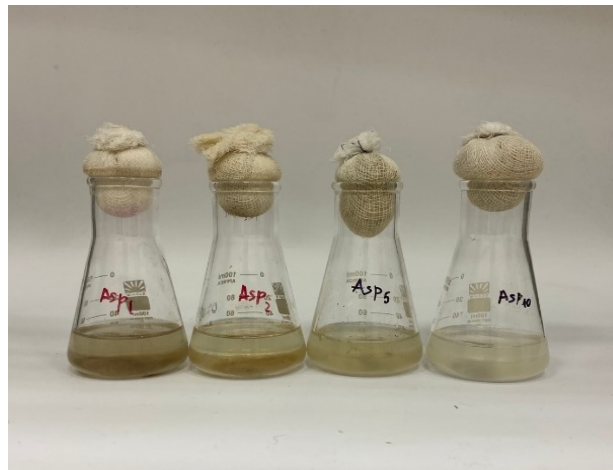


Рис. 1 Модельная вода с *Aspergillus niger* и пероксодисерной кислоты через 30 минут

Таблица 1. Влияние $H_2S_2O_8$ на рост тест-культуры

рН	рН < 1	рН < 1	рН 7.0				
Добавка раствора $H_2S_2O_8$, %	2	2	0	2	4	10	20
КОЕ/мл	0	Сплошной рост (<0,5 чашки)	Сплошной рост	230	140	60	0

Согласно полученным данным (таблица 1), при добавлении 2% чистой кислоты пероксодисерной кислоты рост колониеобразующих единиц полностью ингибируется, что обуславливается экстремально низким значением рН среды.

При внесении 20% предварительно нейтрализованной до рН 7,0 пероксодисерной кислоты в модельную воду содержащую исследуемую культуру образование колониеобразующих единиц не наблюдается, что свидетельствует о наличии дезинфицирующих свойств у реагента. Добавка даже незначительных количеств пероксодисерной кислоты приводит к подавлению роста тест-культуры (угнетение, но не полная дезинфекция). Инактивация роста тест-культуры, вероятно обусловлена воздействием окислительных радикалов, образующихся в процессе распада пероксодисерной кислоты (пероксид, кислород, гидроксил-радикалы и пр.).

Заключение

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что пероксодисерная кислота, получаемая электрохимическим методом может быть использована в качестве дезинфицирующего реагента для очистки сточных вод от *высших плесневых грибов Aspergillus niger*. Снижение показателя содержания колониеобразующих единиц дает основание предположить, что пероксодисерная кислота будет также эффективна и в отношении других микробиологических систем.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н., доценту кафедры

промышленной экологии Кузину Е. Н., а также д.т.н., проф. кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов за предоставленные образцы и помощь в проведении исследований.

Список использованной литературы:

1. Кручинина, Н. Е., Гордиенко М. Г., Кузин Е. Н., Войновский А. А. Оптимизация процесса получения отвержденных форм алюмокремниевого флокулянта-коагулянта для применения в очистке сточных вод // Безопасность в техносфере. -2012. -№ 4 (37). -С. 21-25.
2. Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н. Получение отвержденных форм алюмокремниевого коагулянта и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки // Цветные металлы - 2016. - № 10. - С. 8-13
3. Кузин Е. Н. Титансодержащие коагулянты в процессах очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. - 2020. - № 4 (84). - С. 16-23
4. Хохрякова Е.А. Современные методы обеззараживания воды / Е.А. Хохрякова – М.: Издательский центр «Аква-Терм», - 2014. – 55 с.
5. Murphy K. L., Zaloum R., Fulford D. Effects of chlorination practice on soluble organics // Water Research. 1975. - Volume 9, -Issue 4. - P.389-396
6. Особенности биосинтеза внеклеточной металлопротеиназы *Proteus mirabilis* / Н. М. Замалютдинова, М. Р. Шарипова, Л. М. Богомольная [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия биологическая. – 2015. – № 1. – С. 27.

УДК 66.061

Юрасова О.В., Королева Е.О., Скуратова Е.А., Иванова А.В., Петрикова Н.В., Федоренко Н.Р.

Извлечение кобальта, никеля и марганца из растворов переработки отработанных литий-ионных аккумуляторов экстракционными методами

Юрасова Ольга Викторовна – к.т.н., начальник лаборатории ТПВОЧ АО «Гиредмет»;
Королева Елена Олеговна – младший научный сотрудник, koroleva.elena.olegovna@gmail.com;
Скуратова Елена Алексеевна – младший научный сотрудник;
Иванова Антонина Владимировна – младший научный сотрудник;
Петрикова Нина Владимировна – ведущий инженер-технолог;
Федоренко Нина Ростиславовна – старший научный сотрудник.
АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина,
Россия, Москва, 111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2. стр.1, этаж 5, пом. VI, ком. 39.

Данная статья посвящена вопросам переработки отработанных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) методами экстракции с целью извлечения кобальта, марганца и никеля, и очистки их от примесей. Выбран оптимальный экстрагент и определен его состав – 30 % Суанех-272 в керосине. Изучено влияние состава исходного сернокислого раствора на эффективность экстракционного извлечения и разделения компонентов смеси. Определена кинетика экстракционного процесса. Определены коэффициенты распределения и разделения кобальта, марганца, никеля и сопутствующих элементов на фоне изменения содержания аммиака в экстрагенте. Сделан вывод о возможности применения Суанех-272 для извлечения кобальта, марганца, никеля и их очистки от сопутствующих щелочных металлов.

Ключевые слова: экстракция, литий-ионные аккумуляторы, кобальта, никель, суанех 272, aliquat 336

EXTRACTION OF COBALT, NICKEL AND MANGANESE FROM SOLUTIONS FOR PROCESSING SPENT LITHIUM-ION BATTERIES USING LIQUID-LIQUID EXTRACTION

Yurasova O.V., Koroleva E.O., Skuratova E.A., Ivanova A.V., Petrikova N.V., Fedorenko N.R.
JSC «Giredmet», Moscow, Russia

This article is devoted to the issues of processing used lithium-ion batteries (LIB) using liquid-liquid extraction methods in order to extract cobalt, manganese and nickel, and purify them from impurities. The optimal extractant was selected and its composition was determined - 30% Cyanex-272 in kerosene. The influence of the composition of the initial sulfuric acid solution on the efficiency of extraction extraction and separation of mixture components was studied. The kinetics of the extraction process was determined. The distribution and separation coefficients of cobalt, manganese, nickel and related elements were determined against the background of changes in the ammonia content in the extractant. It was concluded that Cyanex-272 can be used for the extraction of cobalt, manganese, nickel and their purification from associated alkali metals.

Key words: extraction, lithium-ion batteries, cobalt, nikel, cyanex 272, aliquat 336

Введение

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – это химический источник тока, который получил широкое распространение в современной мобильной технике. Благодаря своим преимуществам, ЛИА активно применяются в современных гаджетах, в электро и гибридных автомобилях, аэрокосмической технике, гибридных солнечных батареях и т.д. [1]. В настоящее время не существует универсального и экономически целесообразного метода переработки отработанных ЛИА, содержащих помимо лития, такие ценные компоненты как кобальт, никель, марганец и др. Однако, исследования на данную тему ведутся по всему миру. Уже созданы производственные линии комплексной переработки ЛИА на таких промышленных гигантах, как Umicore (Бельгия), BASF, Volkswagen (Германия). Отмечено преимущество гидрометаллургических методов извлечения, как более экологически чистых и реакционно мягких процессов с высокой эффективностью извлечения и очистки ценных металлов – Li, Co, Ni, Cu [2]. Процессы основаны на получении и выщелачивании серной кислотой так

называемой «черной массы», выделенной из отработанных ЛИА. В результате литий, цветные и примесные металлы переходят в раствор, из которого их последовательно извлекают.

Целью настоящего исследования было исследование извлечения и разделения кобальта, никеля и лития из растворов переработки отработанных ЛИА с применением экстракционного метода.

Для разделения кобальта и никеля в сульфатных средах широкое распространение получили методы жидкостной экстракции. Они обладают такими преимуществами как непрерывность процесса, высокая селективность, высокая степень разделения и возможность полной автоматизации процесса [3]. Метод жидкостной экстракции помимо извлечения и концентрирования полезных компонентов может успешно использоваться для их разделения на группы, а также для получения индивидуальных элементов высокой степени чистых. Для реализации процесса подбирают экстрагенты либо их смеси, которые обеспечивают: достаточные коэффициенты распределения (D), высокие коэффициенты

разделения (β), высокое насыщение, незатрудненную реэкстракцию и регенерацию экстрагента [4].

Для разделения цветных металлов - кобальта, меди и никеля, применяют различные экстрагенты, в том числе аммонийные основания и катионнообменные. Для сернокислых растворов используют коммерческие экстрагенты:

- «Aliquat 336» - относится к классу аммонийных оснований;
- «Cyanex 272» - относится к классу фосфиновых кислот.

Согласно литературе, последний позволяет разделить кобальт, никель, медь с высоким коэффициентом разделения [5], [6], [7], [8]. Поэтому для достижения поставленной цели - извлечения и

Растворы	Содержание металлов в растворе, г/л								
	Li	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Al	Na	Ca
модельный №1	3,65	3,70	1,60	8,25	7,30	0,01	0,01	-	-
модельный №2	4,525	6,375	4,075	11,225	7,275	0,0025	5,225	-	-
модельный №3	1,15	2,0	0,03	5,85	1,75	0,26	0,18	51,2	-

Все исследуемые растворы содержали в составе серную кислоту и представляли собой сложные, неоднородные смеси, как по составу, так и по солевому фону.

- Экстрагент:

1) Aliquat 336 (BASF Corp.), основу которого составляет три-н-октилметиламмоний хлорид, переводили в сульфатную форму трехкратным последовательным контактированием с 4 М раствором серной кислоты при соотношении О:В=1:1 в течение 5 минут, затем отмывали дистиллированной водой до pH= 4,5. Состав экстрагента, об.%: 50 Aliquat 336, 40 уайт-спирт; 10 спирты C7-C9 [9].

2) Cyanex®272, НВТМРР - структурная формула приведена на рисунке 1, разбавитель – керосин.

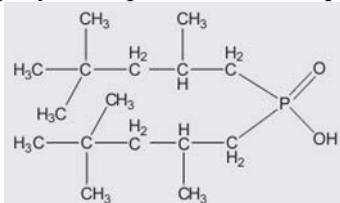


Рисунок 1 - Структурная формула Cyanex 272

Исследования по экстракции металлов проводили экстрагентом в аммонийной форме. Реакцию омыления можно описать следующим уравнением:



где: R – C₈H₁₇

- Экстракция цветных и примесных металлов исследовалась при соотношении фаз О:В = 1:1.
- Анализ исследуемых растворов проводили оптической эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой на установке iCAP 6300 (Thermo Fisher Scientific) по ГОСТ 4465-2016 в ЦКП-ИАСЦ АО «Гиредмет». Точность определения до 0,5% от измеряемой величины.

Экспериментальная часть

Экстракция цветных металлов Aliquat 336

разделения кобальта, никеля и лития из растворов переработки отработанных ЛИА нами были выбраны и изучены экстрагенты Aliquat 336 и Cyanex 272.

Методическая часть

Изучена возможность экстракционного извлечения кобальта и никеля промышленными экстрагентами: Aliquat 336 и Cyanex 272 из сернокислых растворов переработки литий-ионных аккумуляторов.

Исследования проводили при следующих условиях:

- Исходный раствор: модельные и технологические растворы после удаления примесей: Fe, Al, Cu, Cr, Zn, др из растворов выщелачивания черной массы. Составы приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав исходных исследуемых растворов

Согласно литературным данным [10], эффективность экстракции Aliquat 336 зависит от содержания кислоты/pH в растворе, поэтому была исследована зависимость коэффициентов распределения от pH в исходном водном растворе, рисунок 2.

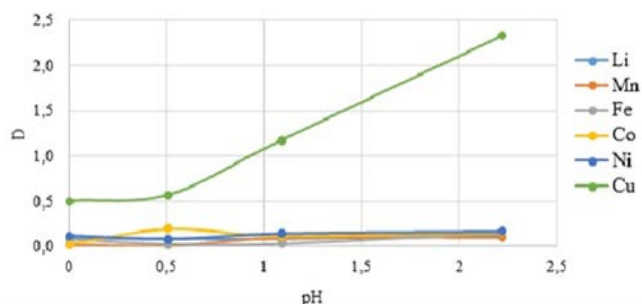


Рисунок 2 – Зависимость D_{Me} от pH исходного раствора при экстракции Aliquat 336

Согласно полученным данным (рисунок 2), при увеличении pH растет извлечение меди, при этом на всем исследованном интервале pH извлечение других металлов крайне низкое, разделения марганца, кобальта и никеля не наблюдается. На основании выполненных исследований сделан вывод, что экстрагент Aliquat 336 не представляет интереса для экстракционной технологии извлечения и разделения марганца, кобальта и никеля из технологических растворов ЛИА сложного солевого состава.

Экстракция цветных металлов Cyanex 272

Выполнены исследования по определению «рабочего» состава экстрагента – определено, что оптимальным является состав: 30 % Cyanex 272 в разбавителе, например, керосине (ГОСТ 10227-86).

Изучена эффективность экстракции металлов – коэффициенты распределения, в зависимости от содержания аммиака в экстрагенте. Исследования выполнены при следующих условиях: исходный раствор – модельный раствор №2, количество

аммиака варьировалось от 1 до 4 об.%. Отбор проб проводился через 5, 15, 30, 60 минут. Результаты представлены на рисунке 3.

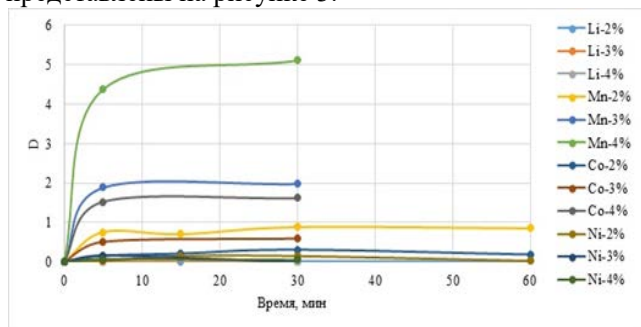


Рисунок 3 – Зависимость D_{Me} от времени проведения экстракции 30 % Суанех 272 в керосине и содержания NH_4OH (исходный раствор №2).

Экспериментально установлено, что литий, медь, алюминий практически не извлекаются в Суанех 272.

Цветные металлы экстрагируются, при этом железо переходит в органическую фазу лучше и быстрее других металлов. Поэтому, чтобы экстрагент «работал» и не насыщался железом, исходный раствор должен быть от него очищен. Оптимальные коэффициенты распределения для кобальта и марганца достигаются при добавлении в экстрагент 4% аммиака, но органическая фаза при этом становится густая, и фазы разделяются не менее 30 минут. Поэтому содержание аммиака следует держать на уровне не более 3,5 %.

Исследована зависимость экстракции металлов от времени контактирования фаз. В качестве исходного раствора применяли раствор № 3, в котором практически нет железа ($Fe < 0,003$ г/л, таблица 1), однако содержание $Na > 50$ г/л. На основе полученных данных выполнены расчеты коэффициентов распределения и разделения, результаты приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Зависимость коэффициентов распределения от времени экстракции 30 % Суанех 272 в керосине

Коэффициенты распределения	Li	Mn	Co	Ni	Cu	Al	Na
D5	0,179	819,00	935,00	8,211	103,00	71,00	0,148
D10	0,150	819,00	1299,00	8,091	103,00	71,00	0,131
D15	0,179	819,00	667,57	8,211	103,00	71,00	0,133
D30	0,243	819,00	834,71	8,211	103,00	71,00	0,153
D60	0,179	819,00	1949,00	8,459	103,00	71,00	0,013

Таблица 4 – Коэффициенты разделения при экстракции раствора №3 30 % Суанех 272

β Коэффициенты разделения								
	Li	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Al	Na
Li	-	4563,000	0,000	5209,286	45,744	573,857	395,571	1,212
Mn		-	0,000	1,142	99,750	7,951	11,535	5531,352
Co				-	113,878	9,078	13,169	6314,792
Ni					-	12,545	8,647	55,452
Cu						-	1,451	695,640
Al							-	479,519

На основании исследований сделаны следующие выводы:

- применение экстрагента 30 % Суанех 272 в керосине позволяет селективно извлечь кобальт, никель и марганец из растворов переработки отработанных литий-ионных аккумуляторов;
- достижение равновесия в системе осуществляется за 5 минут (исключение кобальт);
- расслаивание фаз быстрое, без образования межфазных эмульсий;
- резкое увеличение коэффициентов распределения экстрагируемых металлов (Mn, Co, Ni, Cu, Al) по сравнению с предыдущими исследованиями объясняется концентрацией натрия в растворе №3, сыгравшего роль высаливателя;
- литий и натрий не экстрагируются Суанех 272 (таблица 3);

- коэффициенты распределения (D) большинства металлов, кроме кобальта, не зависят от времени их экстракции. Для кобальта D изменяются в пределах от 667 до 1949. Однако даже с учетом изменений D_{Co} , отделение и очистка его от марганца ($D_{Mn} = 819$) экстракцией с Суанех 272 затруднительна (таблица 3), так как коэффициент разделения $\beta_{Co/Mn} \leq 2,4$ (таблица 4), следовательно, потребуется организация экстракционного каскада с большим количеством ступеней.

Заключение

Согласно полученным коэффициентам распределения и разделения (таблицы 3, 4), извлечение марганца, кобальта и никеля в 30 % Суанех 272 в керосине технологически легко осуществимо, при этом будет проведена их очистка от

сопутствующих щелочных металлов. Операцию возможно осуществить следующим образом: на первом экстракционном каскаде извлекаются в экстрагент кобальт и марганец, никель остается в растворе (коэффициент разделения: $\beta_{\text{Co,Mn/Ni}}$ составляет ~ 100). Затем, на втором экстракционном каскаде из раствора в экстрагент извлекается никель ($\beta_{\text{Ni/Li, Na, Al}}$ более 10).

Список литературы

1. Kim T., Song W., Son D., Ono L. K., Qi Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies / J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 2942.
2. Weiguang Lv, Zhonghang Wang, Hongbin Cao, Yong Sun, Yi Zhang, and Zhi Sun ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2018 6 (2), 1504 – 1521
3. Касиков А.Г., Рыбин С.Г., Богрова Е.Г., Шарандо М.А. Экстракционное извлечение меди, кобальта и серной кислоты в технологии переработки сульфидной никель-кобальтовой массы / Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. Материалы научной конференции Часть 2, Апатиты, 2013.
4. Ритчи Г.М., Эшбурк А.В. Экстракция: принципы и применение в металлургии. М.: Металлургия, 1983.
5. Патент №2617471 Российская Федерация, МПК С22В 23/00(2006.01), С22В 3/26(2006.01). Способ извлечения кобальта из сульфатного раствора, содержащего никель и кобальт: № 2016109540, заявл. 16.03.2016 : опубл. 25.04.2017 / Касиков А.Г., Шарандо М.А., Богрова Е.Г., Серба Н.В. – 13 с. : ил. – Текст : непосредственный.
6. Патент №112646974 Китай, С22В 23/00(2006.01), С22В 26/12(2006.01), С22В 3/08(2006.01), H01M 10/54 (2006.01). Method for recovering valuable metals from waste ternary lithium battery positive electrode material: № 202011262609.8, заявл. 12.11.2020 : опубл. 13.04.2021 .
7. Патент № 2769908 Российская Федерация, МПК H01M 10/54 (2006.01). Способ переработки отработанных литиево-ионных источников тока: № 2021126766, заявл. 10.09.2021 : опубл. 08.04.2022 Бюл. № 10 / Богачева К.В., Пакалин Г.Е. – 8 с. : ил. – Текст : непосредственный.
8. Патент № 2540257 Российская Федерация, МПК С22В 23/00 (2006.01), С22В 3/40 (2006.01). Способ разделения кобальта и никеля: № 2013146769/02, заявл. 18.10.2013 : опубл. 10.02.2015 Бюл. № 4 / Флейтлих И.Ю., Григорьева Н.А. – 8 с. : ил. – Текст : непосредственный.
9. О. В. Юрасова, Д. А. Самиева, С. Н. Иванова, др. «Экстракция редкоземельных элементов иттриевой подгруппы экстрагентом ALIQUAT 336» Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 7, стр. 849-856
10. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004, 347 с.

УДК 303.732.4

Мешалкин В.П., Раткин И.М., Петухова Е.В.

Сравнительный анализ эффективности генетического и муравьиного алгоритмов поиска минимального пути при оптимизации химико-технологических процессов

Мешалкин Валерий Павлович – академик РАН, д.т.н., директор Международного Института Логистики Ресурсосбережения и Технологической Инноватики (НОЦ), профессор кафедры ЛогЭКИ, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9;

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4.

Раткин Илья Михайлович – аспирант 4-ого года обучения, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», ilya.ratkin@yandex.ru.

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9;

Петухова Евгения Валерьевна – Магистрант группы МТ-28; заведующий лабораторией кафедры Логистики и экономической информатики, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9, petukhova.e.v@muctr.ru

В статье рассмотрены актуальные вопросы и выполнен анализ применения природовдохновленных алгоритмов для решения задач оптимизации технологических процессов. Отмечены общие свойства и характеристики природовдохновленных алгоритмов. Рассмотрены примеры применения природовдохновленных алгоритмов оптимизации технологических процессов. Отмечена необходимость систематизации и анализа результатов практического применения природовдохновленных алгоритмов с целью разработки практических решений по применению природовдохновленных алгоритмов.

Ключевые слова: природовдохновленные алгоритмы, метаэвристика, комбинаторная оптимизация, генетический алгоритм, муравьиный алгоритм, оптимизация африканских буйволов, кукушкин поиск.

Comparative analysis of the genetic and ant algorithms effectiveness to finding the minimum path in optimizing chemical and technological processes

Meshalkin V.P.^{1, 2}, Ratkin I.M.¹, Petukhova E.V.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS)

The article discusses current issues and analyzes the use of nature-inspired algorithms for solving problems of technological processes optimization. The general properties and characteristics of nature-inspired algorithms are noted. Examples of the use of nature-inspired algorithms for optimizing technological processes are considered. The need to systematize and analyze the results of the practical application of nature-inspired algorithms in order to develop practical solutions for the use of nature-inspired algorithms is noted.

Keywords: nature-inspired algorithms, metaheuristics, combinatorial optimization, genetic algorithm, ant algorithm, African buffalo optimization, cuckoo search.

Введение

Цифровая трансформация производства требует применения современных алгоритмов принятия решений [1]. Востребовано привлечение эффективных интеллектуальных алгоритмов обработки информации и выработки оптимальных решений в ограниченных временных рамках.

При решении некоторых задач оптимизации химико-технологических процессов (далее - ХТП) возникает необходимость решения сложных задач комбинаторной оптимизации. В этом случае хорошую эффективность показывает применение метаэвристических алгоритмов, которые являются предметом исследования.

Метаэвристические алгоритмы представляют собой обобщенные алгоритмы, предназначенные для поиска приближенных решений в сложных задачах. Природовдохновленные алгоритмы (далее – ПВД) – это класс метаэвристических алгоритмов, разработанных на основе наблюдений над

природными процессами и явлениями. Эти алгоритмы моделируют или имитируют эволюцию, поведение животных, взаимодействие в природных системах и другие природные процессы с целью решения сложных задач оптимизации и поиска.

В настоящее время ПВД успешно применяются при проектировании технологических процессов, в качестве инструментов научных методов проектирования ХТП нефтегазохимического комплекса [2] и для решения задач в других областях.

Применение методов экспертных систем и интеллектуальных алгоритмов в ХТП для цифровизации производств и инжиниринга наукоемких энергоресурсоэффективных экологически безопасных технологических процессов и систем рассмотрено в работе академика РАН Мешалкина В.П. [3]

При решении химико-технологических задач ПВД показали эффективность составления расписания

перенастраиваемого реактора, проектирования теплообменников, сосудов высокого давления, трубопроводов, проектирования механических конструкций технологических линий [4].

Общие свойства природовдохновенных алгоритмов

Особенностью метаэвристик является тот факт, что не существует такого алгоритма, который показывает высокую эффективность на всем множестве задач. Если некоторый алгоритм работает эффективнее на одних задачах, то на других задачах он работает хуже. Одна из главных задач исследований в области вычислительной оптимизации и приложений заключаются в том, чтобы найти быстродействующие алгоритмы, наиболее пригодные для получения решения данной задачи [5].

Известны основные механизмы того, как такие алгоритмы могут работать на практике, но не совсем ясно, почему они работают и при каких именно условиях. Отмечается [4], что сходимость природовдохновенных алгоритмов гарантируется, но время сходимости не определено. До сих пор лишь частично понятно, вообще почему различные компоненты эвристики и метаэвристики взаимодействуют согласованным и сбалансированным образом, так что они создают эффективные алгоритмы, которые сходятся при заданных условиях.

Все природовдохновенные алгоритмы имеют стохастический подход. Отмечено, что сбалансированное сочетание стохастических и детерминированных компонентов приводит к гораздо более эффективному алгоритму, чем чисто детерминированный или чисто стохастический алгоритм [6].

Не смотря на широкое применение ПВД алгоритмов и глубокие исследования этих алгоритмов остается открытым вопрос применимости того или иного ПВД алгоритма для решения конкретной задачи. Кроме того, эти алгоритмы имеют свои параметры и конфигурации, обычно выражаемые через числовые параметры, подбор которых строго не регламентирован.

Практика применения природовдохновенных алгоритмов

Для каждого из природовдохновенных алгоритмов могут быть выделены классы задач, которые он решает лучше других алгоритмов или приблизительно как другие алгоритмы, или хуже других алгоритмов. Известно, что генетический алгоритм (далее – ГА) достаточно легко преодолевает локальные оптимумы и непосредственно не подходит для решения задач оптимизации ограничений. В сравнении с ГА, в котором используется память только о предыдущем поколении, алгоритм оптимизации муравьиной колонии (далее – МА) использует память обо всей колонии, и поэтому МА меньше подвержен неоптимальным начальным решениям [7].

В настоящее время сформулирован метод гиперэвристики как способ выбора среди метаэвристических алгоритмов для создания конкретного алгоритма решения

Практикуется применение несколько алгоритмов для решения одной и той же задачи для выявления лучшего алгоритма.

Гибридные природовдохновенные алгоритмы

Как уже отмечалось, наилучшие результаты дает комбинация детерминированных алгоритмов с метаэвристическими или сочетание различных метаэвристик [6]. Так, успешное решение задачи нескольких коммивояжеров, реализовано при распределении городов между коммивояжерами при помощи ГА, а решение задачи каждого отдельного коммивояжера – при помощи МА.

Наши собственные исследования также показали, что сочетание детерминированных и эвристических методов дает превосходные результаты. Использована задача «a280», представляющая собой задачу сверловки 280 отверстий с наименьшей длиной пути перемещения сверла между отверстиями. Наилучшее известное решение этой задачи равно 2579. На рисунке 1 показан результат счета задачи коммивояжера из библиотеки TSPLib алгоритмом муравьиного поиска. Видно, что на первых 100 итерациях алгоритм достаточно быстро сходится (до значения 5000), однако после 200 итераций алгоритм сваливается в один из локальных оптимумов и дальнейшее улучшение результата происходит очень медленно (за 1000 итераций алгоритм доходит до решения 2775).

Решение задачи детерминированным методом – жадным алгоритмом, показывает не плохой результат (2975) за рекордное время, что позволяет применить одну из эвристик для дальнейшего поиска оптимума. Применена эвристика 2-орт, которая попарно меняет длинные ребра в графе для достижения лучшего результата. На данном этапе также можно применить любой из исследованных природовдохновенных алгоритмов.

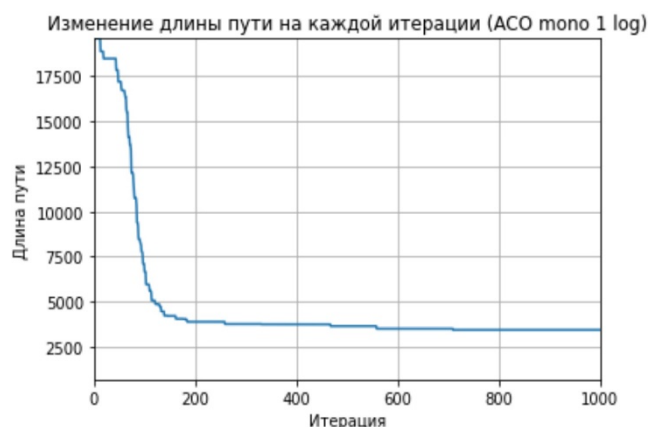


Рисунок 1. Изменение длины пути с номером итерации.

Таблица 1. Результаты счета различных алгоритмов.

	Название алгоритма	Результат	Время счета, сек
1	Муравьиный алгоритм	2775	171
2	Имитация отжига	2783	8,3
3	Генетический алгоритм	3115	73
4	Жадный алгоритм	2975	3,8
5	ЖА+2-opt	2758	13

Результаты счета этой задачи коммивояжера при помощи различных алгоритмов показано в Табл.1. Время счета для наилучшего результата составило 171 с, полученный результат - 2775. Детерминированный жадный алгоритм, модифицированный эвристикой 2-opt, показал время счета 13 при полученном решении 2758

Заключение

Изложены некоторые вопросы применения природовдохновенных алгоритмов с целью выявления наилучших практических применений для решения технологических задач.

Природовдохновенные алгоритмы способны решать трудноразрешимые задачи или задачи без знания пространства поиска, но при этом имеют тенденцию сходимости в сторону локальных оптимумов.

Чувствительность природовдохновенных алгоритмов к значениям применяемых коэффициентов и отсутствие детерминированных методов определения этих коэффициентов сильно влияют на эффективность применения алгоритмов.

Показано, что отмеченные свойства природовдохновенных алгоритмов требуют тщательного отбора и настройки алгоритма для каждой отдельной задачи, порождая своего рода алгоритм выбора алгоритма. Другой путь улучшения природовдохновенных алгоритмов может идти по пути создания классических детерминированных алгоритмов с

природовдохновенными эвристиками.

Список литературы

1. Meshalkin V.P. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering / Meshalkin V.P., Dovi V.G., Bobkov V.I., Belyakov A.V., Butusov O.B., Garabadzhiu A.V., Burukhina T.F., Khodchenko S.M. // *Mendeleev Communications* №31. – 2021. – p. 593- 604

2. Мешалкин В. П. Ресурсоэнергоэффективные методы энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств: основы теории и наилучшие практические результаты: учебное пособие; – Москва; Химия, 2010. – 393 с. – ISBN 978-5-98109-083-7

3. Мешалкин В.П., Бобков В.И., Дли М.И. Интеллектуальные методы и экспертные системы инжиниринга энергоресурсоэффективных химико-энерготехнологических процессов – Смоленск: ООО «Принт- Экспресс», 2021. – 360 с.: ил.

4. Yang X.-S. Engineering Optimization and Industrial Applications / Xin-She Yang // *Surrogate-Based Modeling and Optimization* Springer 2013 pp 393-412

5. Xin-She Yang. Optimization and Metaheuristic Algorithms in Engineering / Mathematics and Scientific Computing, National Physical Laboratory, Teddington TW11 0LW, UK // Elsevier, (2013), pp. 1-23

6. Yang X.-S. Nature-Inspired Optimization Algorithms: Challenges and Open Problems / Xin-She Yang // *Journal of Computational Science*, Article 101104, (2020) pp. 1-15

7. Курейчик В.М. Обзор и состояние проблемы роевых методов оптимизации / Курейчик В.М., Каланчук С.А. // *Информатика, вычислительная техника и инженерное образование*. – 2016. – № 1 (25) с. 1-13

8. Amira Gherboudj. New hybrid african buffalo optimization and cuckoo search metaheuristic applied on two knapsack problems // *Journal of software engineering & intelligent systems* - issn 2518-8739 30th april 2019, volume 4, issue 1, jseis, caomei 2016-2019

УДК 628.147.22

Немков А.Н., Петухова Е. В., Мавзютов А.Р.

Электрохимическая защита нефтепромыслового внутрискважинного оборудования от коррозионного разрушенияНемков Алексей Николаевич – аспирант 3 года обучения; nemkov_an@mail.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9;

Петухова Евгения Валерьевна – Магистрант группы МТ-28; заведующий лабораторией кафедры Логистики и экономической информатики; petukhova.e.v@muctr.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Мавзютов Аскар Рифкатович – аспирант 2 года обучения; askar1975@yandex.ru

Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет, Россия, Уфа, 450064, улица Космонавтов дом 1.

В статье рассмотрены актуальные вопросы повреждения коррозией внутрискважинного оборудования в механизированной добыче нефти. Выполнен анализ научных публикаций и выявлены причины отказа скважинного оборудования, определены наилучшие методы и способы защиты глубинно-насосного оборудования от коррозионного воздействия. Предложено практическое решение защиты нефтепромыслового внутрискважинного оборудования от коррозии.

Ключевые слова: коррозия, электрохимическая коррозия, скорость коррозии, коррозионные факторы, коррозионные разрушения, способы защиты, погружное оборудование, устройство защиты погружной насосной установки.

Electrochemical protection of oilfield downhole equipment from corrosion destructionA.N. Nemkov¹, E. V. Petukhova¹, A.R. Mausyutov²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russian Federation

The article discusses current issues of corrosion damage to downhole equipment in mechanized oil production. An analysis of scientific publications was carried out and the reasons for the failure of downhole equipment were identified, the best methods and means of protecting downhole pumping equipment from corrosive effects were determined. A practical solution for protecting oilfield downhole equipment from corrosion is proposed.

Keywords: corrosion, electrochemical corrosion, corrosion rate, corrosion factors, corrosion damage, methods of protection, submersible equipment, protection device for a submersible pumping unit.

Введение

Одним из наиболее распространенных осложнений в механизированной добыче нефти является коррозия внутрискважинного оборудования. Согласно статистике, коррозия наряду с механическими примесями и солеотложением, так же обусловленными свойствами пластовой жидкости, находится среди лидеров причин отказов глубинно-насосного оборудования нефтедобывающих компаний. Следствиями коррозии, влекущими отказ и аварии подземного оборудования, являются нарушение изоляции кабеля и ПЭД, износ рабочих органов насоса, негерметичность НКТ, полеты оборудования [1].

Экспериментальная часть

В последнее время активно идет дискуссия касательно коррозионных процессов, проходящих в скважинах, и этот вопрос достаточно актуален. Публикации на эту тему свидетельствуют, что основная причина отказов скважинного оборудования – электрохимическая коррозия.

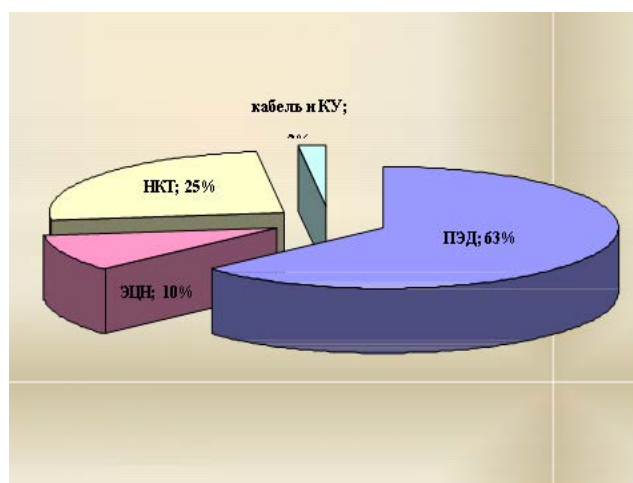


Рис. 1. Доля отказов различных элементов ГНО по причине коррозии.



Рис. 2. Электрохимическая коррозия муфты НКТ.

Действительно, с точки зрения электрохимических процессов нефтегазодобывающая скважина представляет собой типичный гальванический элемент, различными полюсами которого являются, с одной стороны, обсадная колонна (ОК), с другой – НКТ с установленным на нее погружным оборудованием (ПО) [2].

Скважина является протяженным сооружением, следовательно, распределение потенциала по протяженности величина непостоянная. К тому же задача усложняется тем, что контролировать величины потенциала и направление токов по длине скважины, не представляется возможным.

В случае образования естественного гальваноэлемента, где одним полюсом является ОК, заземленная в грунт, а другим – комплекс погружного оборудования (НКТ, ЭЦН, ПД), погруженный в электролит (добывающая среда), интенсивность процессов едва ли будет существенной. В реальных условиях эксплуатации эти процессы резко усиливаются под влиянием различных факторов и их комбинаций: нарушение симметрии положительной и отрицательной полувольт частотно-регулируемого привода, нарушение симметрии фаз, токи утечки питающего кабеля, наведение потенциалов на корпусе ПЭД или оболочке кабеля, и даже высокая линейная скорость лифтируемого продукта [3].

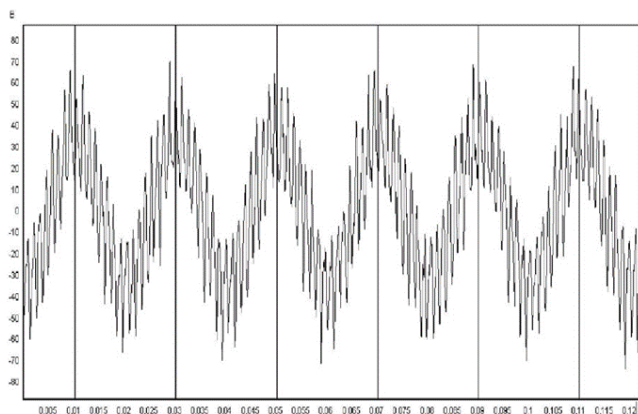


График 1. Выделенный электрический сигнал на броне питающего кабеля УЭЦН (ООО «ГРЭЙ», г. Нижневартовск).

В комплексе эти перечисленные факторы вызывают высокую интенсивность коррозионных процессов, что приводит к значительному снижению межремонтного периода, отказам скважинного оборудования, простоям, «полетам» ПЭД, и естественно, ведущим к значительному росту финансовых затрат.

В настоящее время накоплен большой опыт внедрения протекторной защиты подземного оборудования, но на объектах высокого дебита она не показывает достаточной эффективности. Причиной, вероятно, является то, что величина токов, генерируемых внешними факторами, на порядок превышает токи, формируемые протекторной защитой.

В общем, судя по условиям протекающих в недрах обсадной колонны процессов, а также по признакам коррозионных повреждений – коррозия имеет электрохимический характер. Но поскольку процессы разрушения являются электрохимическими, то и методы защиты нужно искать в области электрохимии.

Ограниченность применения катодной защиты скважин, а особенно погружного оборудования, объясняется отчасти невозможностью проведения измерений на большой глубине, в районе установки ПЭД. А непредсказуемое распределение катодных токов в случае подачи потенциала на УЭЦН, может обернуться образованием анодного поля на обсадной колонне, что представляет еще большую опасность. Поскольку площадь поверхности обсадной колонны несоразмерно больше поверхности погружной установки, то отказ по причине электрохимической коррозии обсадной колонны может проявиться позже, чем разрушение от коррозии погружного оборудования.

Для устранения этой опасности, по аналогии с обеспечением совместной защиты подземных коммуникаций и устранения их взаимного влияния, необходимо уравновесить потенциалы между ПО и ОК путем устройства гальванического контакта на участке скважины, максимально подверженном коррозии, т.е. в районе установки ПЭД. А возможно и в нескольких точках между НКТ и ОК для выравнивания потенциала по всей протяженности скважины. Существующие случайные места соприкосновения конструкций по причине искривления скважины и отклонения погружной установки от вертикали имеют высокое электрическое сопротивление и не позволяют уравновесить потенциалы. Более того, в этих местах наблюдается усиленная коррозия за счет повышенной плотности протекающих токов.

Для реализации этого решения в последнее время появились соответствующие разработки, которые вполне могли бы решить проблему уравнивания потенциала и устранить опасные моменты при использовании активной электрохимической защиты погружного оборудования. Исходя из представленного механизма коррозионного разрушения,

применительно к скважинному оборудованию, просматривается несколько путей его предупреждения.

1. Предупреждение протекания блуждающих токов, что может быть решено использованием изолирующих соединений, например, коротких стеклопластиковых штанг и труб НКТ.

2. Влияние блуждающих токов можно предупредить или совсем устранить использованием схем дренажной защиты. Это достигается отводом (дренажом) блуждающих токов с защищаемых участков оборудования в эксплуатационную колонну, имеющую нулевой потенциал (заземление). Потенциал корпусных элементов установки смещается в отрицательную область, что приводит к ликвидации анодных зон, вызванных перетоками (утечкой токов).

3. Уравновесить потенциалы возможно применением, например, пружинных стекателей, щеточных узлов, центраторов.

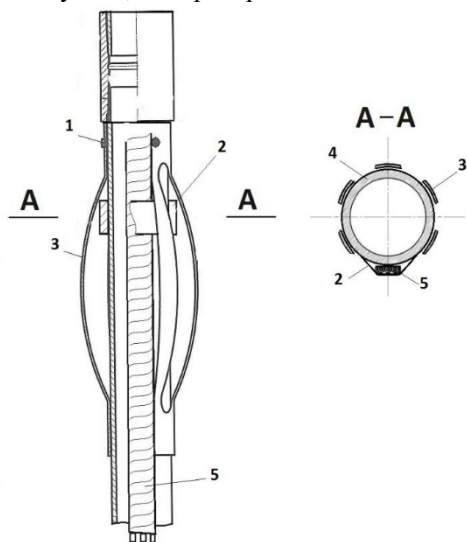


Рис. 3. Центратор- стекатель: 1- Винт; 2- Хомут; 3- Рессора; 4- Труба НКТ; 5- Кабель;

1. Благодаря упругим свойствам гофрированных волокон диаметром 0,2–0,4мм. и форме щёток, гидравлическое сопротивление диска и его задирные и царапающие свойства будут минимальны (Слайд 5).



Рис. 4. Фильтр – стекатель

2. Высокая плотность волокон рабочей части щётки обеспечивает лучший гальванический и механический контакт с обсадной колонной. Меньшая плотность рабочей части обеспечивает более высокую эластичность, поскольку отдельные проволочки работают по принципу «нахлыста» и не травмируют поверхность колонны.

1. Выравнивание потенциала, формируемого на корпусных деталях установки будет осуществляться его стеканием через металлические волокна щёточного диска на обсадную колонну скважины, имеющую гарантированный контакт с «землёй». Надёжный электрический контакт корпуса ПЭДа с обсадной колонной будет осуществлён вследствие превышения диаметра доработанного диска $D=135\text{мм}$ и упругих свойств волокон с обсадной колонной габарита $D=130\text{мм}$.

Ликвидация анодных зон и выравнивание потенциалов скважинного оборудования позволит повысить эффективность известных устройств протекторной защиты.



Рис. 5. Протектор скважинный

В этой связи разрабатываются автономные устройства, основанные на эффектах при электролизе воды эмульгированной в нефти, снижающие коррозионное разрушение насосного оборудования, вследствие его катодной поляризации и формирующие защитное воздействие на внутрискважинное оборудование, включая обсадную колонну (Устройство защиты погружной насосной установки от коррозии (УЗПНУ)) [4].



Рис. 6. Устройство защиты погружной насосной установки от коррозии

Применение Устройства на объектах нефтедобычи

На данный момент Устройство эксплуатируется на месторождениях ОАО «Самаранефтегаз», ОАО «Удмуртнефть», ООО РН «Северная нефть», ОАО «ТНК-Нижневартовск», ОАО «Самотлорнефтегаз», ОАО «Томскнефть» ВНК.

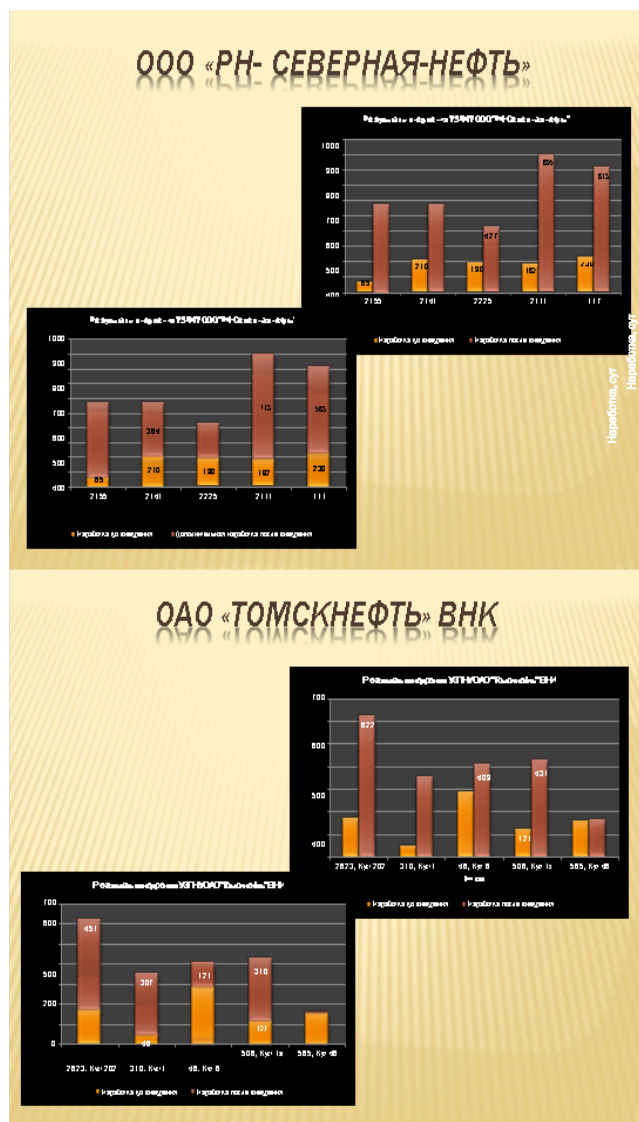


График 2. Результаты внедрения УЗПНУ

Представленные технические решения, по снижению коррозионно-механического износа скважинного оборудования, часть разрабатываемого комплекса, направленного на повышение МРП скважин осложнённого фонда. Комплекс должен обеспечить решение нескольких задач: гомогенизацию и деэмульсацию лифтируемого газожидкостного потока, снизить отложение солей, предотвратить попадание в скважину из пласта механических примесей в виде проппанта, обломков горной породы и песка, снизить засорение зумпфа скважины, предотвратить попадание песка в проточную часть насоса и обеспечить окислительную защиту скважинного оборудования в процессе протекторной защиты [5].

Заключение

Подводя итоги настоящей работы, отметим, что на текущий день для нефтедобывающих предприятий является актуальным усложнение различных условий добычи нефти при увеличении агрессивности лифтируемого продукта, тем более важным становится использование комплекса технологических процессов электрохимической защиты различных частей нефтепромыслового оборудования с целью снижения коррозионной активности.

Коллектив авторов выражает благодарность академику РАН В.П. Мешалкину за научную консультацию при разработке и написании данной статьи.

Список литературы

1. Рагулин В.В., Даминов А.А. Заключительный отчёт ООО «РН УфаНИПИнефть» «Анализ и исследование причин коррозионного разрушения внутрискважинного оборудования. Разработка комплекса мероприятий по предотвращению коррозионных разрушений», Уфа, 25.10.2013г – 353с.
2. Мавзютов А.Р., Башкин О.В., доклад-презентация «Многофакторная защита внутрискважинного оборудования от коррозионного разрушения», ООО «ПКГ БК», г. Уфа, 2014г.
3. Мавзютов А.Р., Эпштейн А.Р., Подъяпольский А.И. доклад «К вопросу использования высокоресурсного подземного оборудования для осложненного фонда скважин», г. Уфа, 2014г.
4. Якимов С.Б., Завьялов В.В., доклад-презентация «Виды коррозии наружной поверхности корпусов ПЭД на месторождениях ТНК-ВР в Западной Сибири», г. Уфа, 19.05.2010г.
5. Зубарев А.А., Мавзютов А.Р., «Акт итогов испытаний в нефтяных скважинах ОАО «Томскнефть» ВНК и завершения программы ОПИ, устройства защиты погружного насосного оборудования от коррозии, производства ООО «ПКГ БК», Стрежевой, 01.11.2013г – 7с.

УДК 697.34

Мешалкин В.П., Самошкин М.М.

Современные проблемы систем центрального теплоснабжения в Российской Федерации и определение основных направлений развития в части интенсификации и энергоресурсоэффективности отрасли

Мешалкин Валерий Павлович – академик РАН, д.т.н., директор Международного Института Логистики Ресурсосбережения и Технологической Инноватики (НОЦ), профессор кафедры ЛогЭкИ, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9;

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4.

Самошкин Михаил Михайлович - Публичное акционерное общество «Московская объединенная энергетическая компания», Россия, 119526, г. Москва, пр. Вернадского, 101, корпус 3, mik4836@yandex.ru

В статье рассмотрены основные проблемы теплоэнергетического комплекса Российской Федерации и систем центрального теплоснабжения. Подтверждена актуальность проблемы и определены основные причины оказывающие негативное влияние на развитие и продиктованную временем необходимость трансформации отрасли. Приведен краткий анализ научных исследований, направленных на решение обозначенных проблем, а также сформирована генеральная цель и перечень задач для ее достижения с учетом применения современных методик и инструментов, основанных в свою очередь на наилучших доступных технологиях и действующих нормативно-правовых актах, регулирующих данный вид деятельности.

Ключевые слова: теплоснабжение, энергетика, энергоресурсоэффективность, интенсификация, декарбонизация, экология.

Modern problems of central heating supply systems in the Russian Federation and determination of the main directions of development in terms of intensification and energy and resource efficiency of the industry

Meshalkin V.P.^{1, 2}, Samoshkin M.M.³

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS)

³Moscow United Energy Company (PJSC)

The article discusses the main problems of the heat and power complex of the Russian Federation and central heating systems. The relevance of the problem was confirmed and the main reasons that have a negative impact on the development and the time-dictated need for transformation of the industry were identified. A brief analysis of scientific research aimed at solving the identified problems is provided, as well as a general goal and a list of tasks for achieving it are formed, taking into account the use of modern techniques and tools, based in turn on the best available technologies and current regulations governing this type of activity.

Keywords: heat supply, energy, energy resource efficiency, intensification, decarbonization, ecology.

Введение

Системы центрального теплоснабжения во всем мире являются наиважнейшей инфраструктурой, от эффективной, бесперебойной и безопасной работы которой, зависит в первую очередь жизнь и здоровье населения. В связи с этим весь комплекс теплосетевой инфраструктуры, обеспечивающий процесс качественного теплоснабжения, должен не просто отвечать отраслевым нормам и правилам, действующим на момент их ввода в эксплуатацию, но и на постоянной основе трансформироваться в соответствии с требованиями современности. Актуальность данной статьи продиктована отсутствием каких-либо коренных изменений в традиционной схеме выработке, транспортировке и распределении тепловой энергии с момента ее создания до настоящего времени.

Экспериментальная часть

Классическая структура централизованной системы теплоснабжения выглядит следующим образом:

«Источник – тепловая сеть – Потребитель». Поэтому основные проблемы систем центрального теплоснабжения [1] [5], препятствующие достижению социальных, экономических и экологических целей, можно определить как:

- Износ и устаревание оборудования.
- Снижение эффективности технологического цикла.
- Устойчивый рост количества потребителей.
- Негативное влияние на окружающую среду/
- Истощаемость природных ресурсов.
- Связь и зависимость от нефтегазового комплекса.
- Неуклонный рост стоимости тепловой энергии.
- Специфические сложности алгоритмов учёта тепловой энергии и теплоносителей и их юридическое оформление (особенности учета массы и тепловой энергии пара).

Тенденция к увеличению задолженности потребителей и как следствие финансирование отрасли вне соответствия потребностям.

А также необходимо обратить внимание на тот факт, что разработка и создание основных логистических элементов теплоэнергетического комплекса осуществлялась в период плановой экономики Союза Советских Социалистических Республик.

Все вышеперечисленные аргументы подтверждают назревшую необходимость структурных и технологических изменений в сегодняшних централизованных системах теплоснабжения, направленных на стабильное функционирование и интенсификационное развитие. Также необходимо отметить, не все организационно-логистические решения, применяемые в действующем процессе теплоснабжения, отвечают требованиям сегодняшнего дня в части экологии, энергоресурсоэффективности и труднопрогнозируются в рамках современных концепций устойчивого развития.

Принимая во внимание широкий спектр вышеперечисленных проблем и ключевую роль систем теплоснабжения в жизни страны и острую необходимость решения поставленных временем и текущей ситуацией задач, в последнее время направлены работы значительной части российских и международных ученых. Так за крайнее десятилетие по данному направлению проводились всесторонние исследования деятельности предприятий теплоснабжающего комплекса и выполнялись работы (диссертации) [2] по нижеперечисленным аспектам деятельности теплоснабжающих организаций, а именно:

1. Разработка организационно-экономического механизма развития теплоснабжающих организаций с учетом приоритетов обеспечения тепловой энергией потребителей.

2. Разработка научно-обоснованных технических и математических решений для снижения температурного дисбаланса системы отопления зданий.

3. Разработка методов расчёта, реализованных в виде программных продуктов, для моделирования связанной работы систем отопления и горячего водоснабжения и определения способов эффективного использования тепловой мощности систем централизованного теплоснабжения в различных переменных режимах работы.

4. Повышение эксплуатационной надежности тепловых сетей путем разработки и реализации научно обоснованных методов обобщенной оценки состояния трубопроводов.

5. Повышение эффективности систем теплоснабжения промышленных предприятий за счет применения устройства для утилизации тепловых потерь в канале теплотрассы.

6. Разработка энергоэффективных схем и установки геотермального нагрева, предназначенные для работы в системах централизованного теплоснабжения.

7. Разработка совокупности положений по планированию развития энергетического комплекса мегаполиса, включающих методическое,

инструментальное и информационное обеспечение принятия решений по развитию систем электро- и теплоснабжения мегаполиса в едином комплексе.

8. Разработка комплекса новых научно обоснованных технических и технологических решений, позволяющих повысить эффективность работы котельных установок тепловых электрических станций применительно к решению крупной народнохозяйственной задачи энергосбережения, экономии материальных ресурсов и органического топлива и охраны окружающей среды путем использования тепловых вторичных энергоресурсов.

9. Разработка методов расчета систем теплоснабжения и кондиционирования, использующих низкопотенциальные геотермальные источники энергии.

10. Совершенствование систем централизованного теплоснабжения на основе бивалентных технологий с использованием энергетической утилизации органосодержащих отходов.

11. Разработка алгоритмов, позволяющих оптимизировать структуру и распределение мощности теплоисточников (котельных) реконструируемой системы централизованного теплоснабжения на стадии предпроектных проработок.

12. Повышение эффективности энергетических систем и комплексов путем разработки энерго- и ресурсосберегающей конструкции пересечения водных преград трубопроводами для транспортировки теплоты и теплоносителей.

13. Разработка и обоснование целесообразности использования организационно-экономических методов управления теплоснабжением, обеспечивающих устойчивое развитие территорий Российской Федерации.

14. Решение комплексной научной проблемы развития региональной энергетики путем разработки взаимосвязанных методических подходов, теоретических положений, математических моделей, направленных на комплексное совершенствование технологий тепловой и нетрадиционной энергетики в системах центрального теплоснабжения.

15. Разработка теоретических положений и формирование методологии организации управления функционированием и развитием отечественных теплоснабжающих организаций, базирующиеся на создании эффективной системы взаимодействия субъектов теплоснабжения в области сбалансированного использования ресурсов и достижения на этой основе интересов сторон, осуществляющихся в направлении реализации парадигмы устойчивого развития в топливно-энергетическом комплексе страны.

16. Теоретическое обоснование и разработка методических положений формирования тарифной политики, направленной на повышение энергетической эффективности деятельности в централизованном теплоснабжении.

Данный перечень и направление исследований, в рассматриваемых работах, еще раз подтверждает

актуальность темы данной статьи и важнейшую необходимость проведения всестороннего комплекса мероприятий, направленных на интенсификацию и ресурсоэнергоэффективность предприятий отрасли теплоснабжения [3].

Разрабатывая план стратегического развития отрасли Распоряжением Правительства Российской Федерации от 9.06.2020 г. № 1523-р была утверждена Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года, в составе которой основными направлениями являются стратегическое развитие сферы теплоснабжения и повышения эффективности её работы. Приоритетными задачами указанной стратегии в сфере обеспечения тепловой энергией определены повышение надёжности теплосетевой инфраструктуры и формирование эффективных рынков теплоснабжения с акцентом на технологии совместного производства тепловой и электрической энергии в едином производственном цикле с использованием различных видов углеводородного, а также возобновляемого ресурса (когенерации) при соблюдении паритетного интереса теплоснабжающих организаций и компаний потребителей [4].

Принимая во внимание приведенные выше аргументы и руководствуясь Указом Президента РФ от 01.12.2016 N 642 (ред. от 15.03.2021) "О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации, а также Пунктами Указа Президента РФ от 07.07.2011 N 899 о Перечне приоритетных направлений: «8. Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика» и Перечне критических технологий «13. Технологии информационных, управляющих, навигационных систем», «21. Технологии предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера», возможно сформировать первоочередные задачи, решение которых будет направлено на достижение генеральной цели, а именно:

Формирование новых принципов развития и технологий теплоснабжения, направленных на обеспечение ресурсоэнергоэффективности, надёжности и экологической безопасности, а также соответствие требованиям современности с разработкой предложений по альтернативным/комбинированным источникам тепловой энергии (с учетом индивидуальных особенностей конкретной системы теплоснабжения). Для достижения указанной цели необходимо установить и решить следующие задачи:

1. Рассмотреть историю создания и развития объекта теплоснабжения с учетом индивидуальных особенностей, а также его современное состояние.
2. Изучить все имеющиеся на сегодня типы систем централизованного теплоснабжения.
3. Систематизировать их по основным принципам работы (типы источников, применяемые ресурсы и т.д.)
4. Провести их сравнительный анализ с учетом положительных и отрицательных сторон.
5. Определить влияние рассматриваемого

процесса на экологию.

6. Спрогнозировать дальнейший сценарий развития процесса централизованных систем теплоснабжения без ключевых изменений и перехода на альтернативные источники энергии.

7. Проанализировать возможности использования существующих на сегодняшний день альтернативных источников энергии («зелёной» энергетики, гидроэнергетики, ядерной и термоядерной энергетики) в процессе централизованного теплоснабжения.

Установить факторы и причины, препятствующие достижению цели.

Обосновать и доказать эффективность предлагаемых решений.

При решении, определенных вышеуказанными требованиями задач, необходимо использование наилучших доступных технологий в сфере теплоснабжения, т.к. их действие в первую очередь направлено на комплексное предотвращение и (или) минимизацию негативного воздействия на окружающую среду, а также других передовых методов и инструментов, как практических так и теоретических, в качестве примера которых можно привести методологию технологического лидерства, одобренную членами бюро Отделения Химии и Наук о Материалах Российской Академии Наук и в обязательном порядке современные методы инжиниринга, контроллинга и цифровизированного управления эксплуатацией [3].

Отдельного внимания заслуживает глубокое изучение вопроса использования альтернативных источников для выработки тепловой энергии, т.к. проблема вредных выбросов стоит очень остро и всемирно признанные передовые теплоснабжающие компании мира определили, в качестве временного ориентира 2030 год, как дату достижения углеродной нейтральности при производстве тепловой энергии [6]. Организации, занимающиеся теплоснабжением, все чаще начинают обращать свое внимание на разработки и инициативы в области экологически чистой энергии, с целью минимизации своего воздействия на окружающую среду и максимальной заинтересованности потребителей. Так как их деятельность будет отвечать современным требованиям в части экологии.

Согласно данным Акционерного общества «Системный оператор Единой энергетической системы» (АО «СО ЕЭС»)[7], специализированной организации, единолично осуществляющей централизованное оперативно-диспетчерское управление в Единой энергетической системе России, структура установленной мощности ЕЭС России на 1 января 2022 года, имеет следующее соотношение:

1. Теплоэлектростанции – 67%.
2. Гидроэлектростанции – 20%.
3. Атомные электростанции – 12%.
4. Солнечные электростанции – 0,55%.
5. Ветроэлектростанции – 0,07%.

Из представленной выше информации можно сделать вывод о доли вредных выбросов в атмосферу применяемых источников генерации, исходя из их типов. Данное соотношение подтверждает необходимость развития как существующих источников энергии, работающих на возобновляемых ресурсах, так и разработку с последующим внедрением инновационных проектов в области зеленой энергетики.

Заключение

Таким образом тема данной статьи в первую очередь всесторонне раскрывает проблематику современных централизованных систем теплоснабжения и направлена на разработку и определение вектора поиска предложений для позитивных изменений технологического процесса, продиктованных современными требованиями и загоризонтными перспективами. А также подчеркивает назревшую востребованность и актуальность вопроса глубокой модернизации и интенсификации процессов выработки тепловой энергии. Параллельно статья укрупненно анализирует процесс исследований и обоснованных предложений в области теплоснабжения за последнее десятилетие. С учетом требований концепции устойчивого развития, а также всемирной работы, направленной на снижение вредных выбросов и декарбонизацией, в окончании статьи сделан акцент на экологический аспект и обоснование особой необходимости модернизации отрасли в этом направлении.

Список литературы и источников

1. Анализ текущего состояния в сфере теплоснабжения в РФ // О.Ф. Цуверкалова, доцент, Кафедра информационных и управляющих систем, Волгодонский инженерно-технический институт – филиал ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Волгодонск, 2021. сайт. — URL: https://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=4228
2. сайт. — URL: www.dissercat.com
3. Мешалкин В.П. Основы интенсификации и ресурсоэнергоэффективности химико-технологических систем / В.П. Мешалкин. – Смоленск: Принтэкспресс, 2021. – 442 с. – с. 12-14, с. 286-294, с. 368.
4. Совершенствование структуры и технологий работы централизованных систем теплоснабжения городов / В.И. Шарапов, М.Е. Орлов // Труды Академэнерго. 2009. № 3. – 347 с.
5. Гашо Е.Г., Пузаков В.С. Схемы теплоснабжения российских городов и реальная жизнь // Новости теплоснабжения. 2020. № 2.
6. Декарбонизация российской энергетики на основе теплофикации // А. Б. Богданов, аналитик-технолог теплофикации, ООО «Техносканер» (Омск) // ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ №1'2022 / Энергоэффективные здания. технологии. сайт. — URL: https://www.abok.ru/for_spec/articles.php?nid=8027
7. Акционерное общество «Системный оператор Единой энергетической системы» (АО «СО ЕЭС»). О Компании. сайт. — URL: www.so-ups.ru/about

УДК 677.03

Куценко А.С., Аверина Ю.М., Осипов Г.А.

Перспективы цифровизации обращения с отходами в Российской ФедерацииКуценко Андрей Сергеевич – аспирант группы АС-115; kutsenko.a.s@muctr.ru;

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., заведующий кафедрой логистики и экономической информатики;

Осипов Георгий Андреевич – студент группы МТ-12; osipov.g.a@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены основные концепции в управлении отходами в Российской Федерации, а также перспективы и цели цифровизации данной отрасли в соотношении с международными опытом.**Ключевые слова: цифровизация, управление отходами, твердые коммунальные отходы.***Prospects for digitalisation of waste management in the Russian Federation**

Kutsenko A.S. Averina I.M., Osipov G.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article considers the main concepts in waste management in the Russian Federation, as well as the prospects and objectives of digitalisation of this industry in correlation with international experience.**Keywords: digitalisation, waste management, solid municipal waste.*

Проблема обращения с бытовыми отходами в России представляет собой сложную систему, включающую экологические, социальные и экономические аспекты. Несмотря на значительные усилия властей и общественности, эта проблема остается актуальной и требует комплексного подхода к решению.

Эффективная система сбора и переработки бытовых отходов требует значительных инвестиций в инфраструктуру. На данный момент многие регионы России не обладают достаточными возможностями для сортировки, переработки и утилизации отходов. Развитие перерабатывающих предприятий

и совершенствование системы транспортировки отходов являются неотъемлемыми компонентами решения данной проблемы. В текущий момент формализацией роли государства в обеспечении экологической безопасности страны представлена в национальном проекта «Экология», благодаря которому осуществляют инвестиции (рис.1) в

развитие и создание инфраструктуры по обращению с отходами.

Обращение с бытовыми отходами является важной проблемой, с которой сталкиваются все страны в мире. Эффективное управление бытовыми отходами не только помогает сократить загрязнение окружающей среды, но и способствует устойчивому развитию и сохранению природных ресурсов.

Долгосрочный план обращения с твердыми отходами в Российской Федерации до 2030 года, наряду с реализацией Федерального закона от 24.06.1998 № 89-ФЗ "Об отходах производства и потребления", направлен на создание регионального оператора в каждом субъекте страны. Эти операторы будут отвечать за эффективное обращение с твердыми бытовыми отходами по всей организационно-технологической цепочке. В настоящее время около 82% регионов перешли на эту новую систему, а ее полное внедрение охватывает 81% всей территории этих регионов [2].



Рисунок 1. Объем государственных расходов на обращение с отходами с 2017 по 2021 г.[1].

Стратегия развития отрасли обращения с отходами в России, изложенная в "Стратегии развития отрасли переработки, утилизации и захоронения отходов производства и потребления до 2030 года", включает в себя различные реформы. Эти реформы направлены на создание предприятий по обезвреживанию отходов, включение отходов производства и потребления в экономический цикл в качестве дополнительных источников сырья, а также создание экологических технопарков по производству товаров из таких отходов. Этот комплексный подход направлен не только на утилизацию отходов, но и на использование их потенциала для устойчивого использования ресурсов и продвижения экологически безопасных практик. [3]

Рисунок 2 иллюстрирует организационно-технологическую цепочку системы управления твердыми отходами, соответствующую глобальной концепции управления твердыми отходами (ТБО). Диаграмма основана на известной "лестнице Лансинка", которая представляет собой иерархический порядок методов обработки по убыванию приоритета.

Основные усилия государства направлены на создание инфраструктуры по обработке,

обезвреживанию, утилизацию и захоронение, но важным фактором в эффективности использования отходов потребления в качестве вторичных материальных ресурсов, а также возможности для их обезвреживания является правильный сбор.

Мощным и необходимым инструментом, способным качественно повлиять на достижение поставленных государством задач, является цифровая трансформация управления отходами. На это все чаще ориентируются поставщики решений, которые обещают более эффективную работу с помощью цифровых технологий, таких как "умные" мусорные баки [4], полуавтономные грузовики по требованию [5] или искусственный интеллект (ИИ) для распознавания материалов и роботизированной автоматизации. В последние годы появился ряд новых методов обращения с отходами, которые воплощены в цифровых технологиях и становятся возможными благодаря им, например, обработка отходов на основе распознавания изображений и машинного анализа данных или разделение отходов на месте с помощью встроенных в бункер датчиков обнаружения материала.

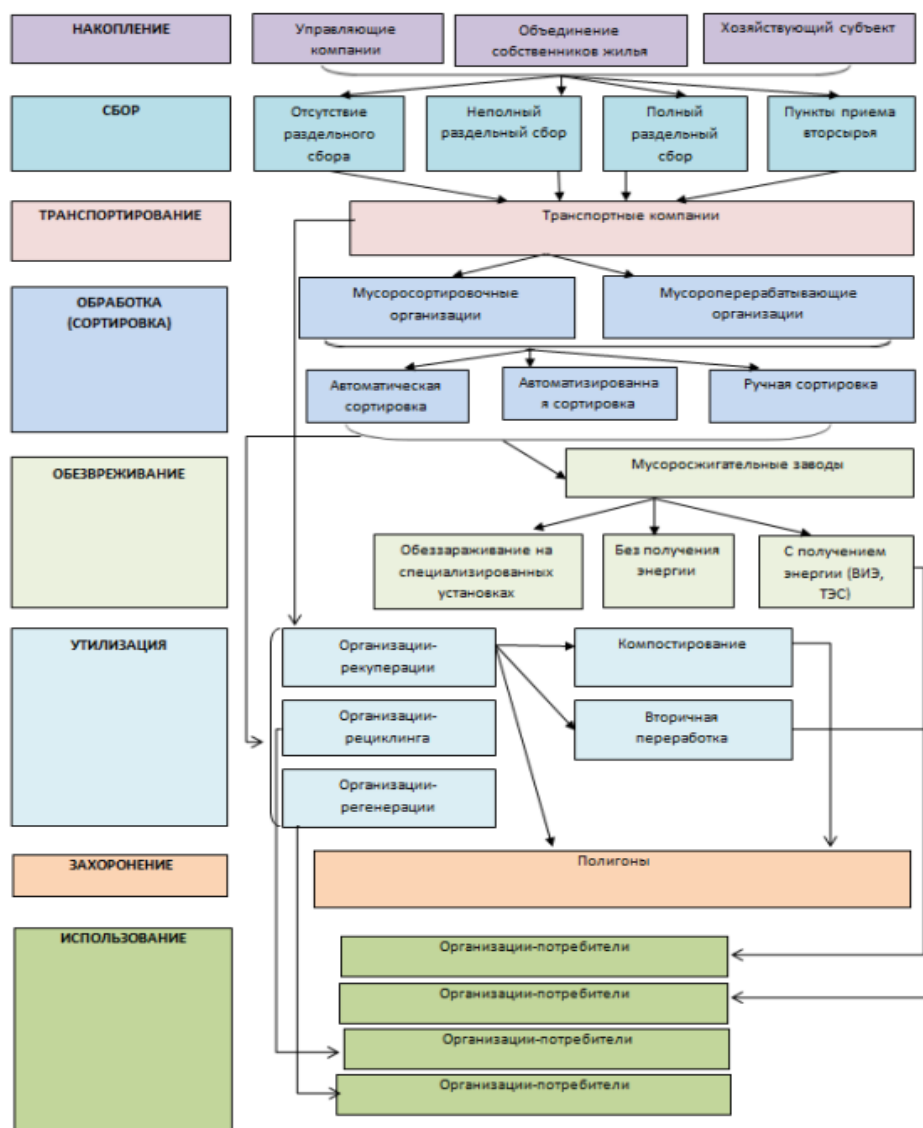


Рисунок 2. Организационно-технологическая цепочка системы обращения с ТКО [1].

Исследование, проведенное в Германии, показывает, что государственные и частные компании хотят получить от цифровизации следующее: повышение эффективности и качества, оптимизация затрат, повышение качества процессов, повышение конкурентно способности, повышение прозрачности процессов. Существующие технологические концепции способствующие цифровизации такие как интернет вещей, искусственный интеллект, дроны, блокчейн и автономное вождение не считаются актуальными, представители бизнеса считают их либо актуальными только более чем через 5 лет. Что касается остальных пяти технологических концепций робототехника и сенсорные технологии, онлайн-рынки, прогнозная аналитика, облачные вычисления и анализ больших данных, по их мнению, они уже актуальны для современной отрасли [6].

В текущей ситуации растет потребность в применении цифровых решений для повышения прослеживаемости потоков отходов, т.к. отрасль сталкивается с проблемой недостаточного уровня доверия от населения, также повышение прозрачности позволит более эффективно применять практики по расширенной ответственности производителей. Учитывая текущее развитие городов и общества, искусственный интеллект и машинное обучение необходимо применять для удовлетворения потребностей городов в проведении необходимых преобразований в секторе обращения с отходами [7].

Современное состояние отрасли и стоящие перед ней задачи являются внутренними предпосылками к радикальным изменениям, частью которых становится цифровизация. Использование актуальных технологических решений, а также применение инновационных практик может способствовать к ускоренному переходу к экономике замкнутого цикла, важной частью которой являются замкнутые цепочки поставок. Унитарная концепция построения системы обращения с отходами в

Российской Федерации и своевременные и крупные инвестиции в инфраструктуру дают индустрии возможность проделать путь к достижению концепции «Нулевых отходов» гораздо быстрее зарубежных коллег.

Список литературы

1. Осипов Г.А., Аверина Ю.М., Купенко А.С. Актуальные проблемы обращения с отходами в Российской Федерации // Успехи в химии и химической технологии. 2023. №4 (266).
2. Реформа обращения с отходами производства и потребления в Российской Федерации. URL: ru.wikipedia.org (дата обращения: 21.11.2023)
3. С трудом перерабатываемые отходы. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.vedomosti.ru/economics/articles/2020/09/22/840840-trudom-pererabativaemie> (дата обращения: 21.11.2023).
4. Bigbelly (2020) Introducing Bigbelly ACS: The first comprehensive access control system for smart waste! Available at: <http://blog.bigbelly.com/bigbelly-access-control-system>
5. Rubicon (2020) RUBICONSelect: Tech for your fleet, savings to compete. Available at: <https://www.rubicon.com/rubicon-select/>
6. Borchard R, Zeiss R, Recker J. Digitalization of waste management: Insights from German private and public waste management firms. *Waste Management & Research*. 2022;40(6):775-792. doi:10.1177/0734242X211029173
7. Aleksandra Maiurova, Tonni Agustiono Kurniawan, Marina Kustikova, Elena Bykovskaia, Mohd Hafiz Dzarfan Othman, D. Singh, Hui Hwang Goh, Promoting digital transformation in waste collection service and waste recycling in Moscow (Russia): Applying a circular economy paradigm to mitigate climate change impacts on the environment, *Journal of Cleaner Production*, Volume 354, 2022, 131604, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131604>.

УДК 637+378.1+364.04

Ренжина В.И., Свистун М.С., Аверина Ю.М.

Анализ возможного стратегического развития Чеченской Республики до 2035 года

Ренжина Валерия Игоревна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: valeriarenzhina@gmail.com;

Свистун Мария Сергеевна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: svistun.mary@gmail.com;

Аверина Юлия Михайловна, к.т.н., доцент, заведующая кафедры логистики и экономической информатики Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Данная статья посвящена анализу и оценке стратегического развития Чеченской Республики до 2035 года. Она освещает основные направления развития экономики, социальной сферы и государственного управления в контексте изменяющихся глобальных трендов и вызовов. В статье рассматриваются ключевые инициативы и программы, а также их влияние на бизнес-среду, инфраструктуру, технологические инновации и улучшение жизненного уровня населения.

Ключевые слова: Чеченская Республика, стратегическое развитие, сельское хозяйство, развитие предпринимательства

Analysis of the possible strategic development of the Chechen Republic until 2035

Renzhina V.I., Svistun M.S., Averina U.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This article is devoted to the analysis and assessment of the strategic development of the Chechen Republic until 2035. It highlights the main directions of economic, social and public administration development in the context of changing global trends and challenges. The article examines key initiatives and programs, as well as their impact on the business environment, infrastructure, technological innovations and improving the living standards of the population.

Key word: Chechen Republic, strategic development, agriculture, entrepreneurship development

Стратегические цели, задачи и направления развития Чеченской Республики

Стратегическая цель Чеченской Республики — построение экономически устойчивого и технологически прогрессивного региона.

В соответствии с распоряжением правительства Чеченской республики от 4 марта 2021 года № 62-р «Об утверждении Стратегии социально-экономического развития Чеченской Республики до 2035 года» были рассмотрены следующие аспекты стратегического развития в данном проекте [1].

Согласно указанию от 22 февраля 2017 года №50-р, план по развитию малого и среднего бизнеса в Чеченской Республике предусматривает создание возможностей для укрепления отраслей, где регион обладает конкурентными преимуществами (сельское хозяйство и ветеринария, туризм, транспорт, информационные технологии), а также развитие новых областей в социальной сфере (здравоохранение, образование). Важными являются также раскрытие предпринимательского потенциала через создание новых предприятий, новых бизнес-моделей и увеличение объемов производства, а также создание качественных рабочих мест.

Особое внимание должно быть уделено развитию малого и среднего бизнеса, а также управлению технопарками (технологическими парками), инновационным центрам в сфере социальных услуг, поддержке художественных промыслов, развитию сельского и экологического туризма, и созданию центров предоставления

государственных и муниципальных услуг для субъектов малого и среднего предпринимательства, а также других организаций [2].

План мероприятий для ускоренного экономического развития и реализации предпринимательского потенциала:

1. Создание благоприятной предпринимательской среды: Разработка мер, направленных на сокращение бюрократических преград, упрощение процедур создания и регистрации бизнеса, снижение налогового бремени и улучшение доступа к финансированию для местных предпринимателей.

2. Инфраструктурное развитие: Инвестиции в развитие транспортной инфраструктуры, энергетики, логистики и коммуникаций для создания благоприятных условий для бизнеса и привлечения новых инвестиций в регион.

3. Образование и поддержка предпринимателей: Создание образовательных программ и тренингов для местных предпринимателей, включая освоение навыков управления бизнесом, маркетинга, финансового планирования и технологических инноваций. Предоставление доступа к консультационным и финансовым ресурсам для помощи в открытии и развитии бизнеса.

4. Привлечение инвестиций: Разработка мер, направленных на привлечение внутренних и внешних инвестиций в различные секторы экономики Чеченской республики, такие как туризм, сельское

хозяйство, промышленность и информационные технологии.

5. Развитие туризма: Поддержка развития туристической индустрии путем создания инфраструктуры, продвижения туристического потенциала и обеспечения качественных услуг для посетителей.

6. Развитие инноваций и технологий: Поддержка и стимулирование исследований и разработок, инновационных стартапов и использование передовых технологий для повышения производительности и конкурентоспособности предприятий.

7. Повышение доли занятых в малом и среднем бизнесе при увеличении оборота и росте удельного веса инновационных товаров, работ, услуг.

8. Системная поддержка внедрения инноваций в традиционные и новые сектора экономики Чеченской Республики.

Улучшения городской инфраструктуры крупных городов Чеченской республики

С тем, чтобы ускорить развитие Чеченской Республики, целесообразно также продвигать развитие крупных городов, таких как Грозный, Аргун, Шали и другие. Согласно постановлению правительства Чеченской Республики от 28 июля 2023 года № 190, о котором идет речь в региональной программе "Модернизация систем коммунальной инфраструктуры на 2023-2027 годы", предусматривается возможность создания точек развития экономики в отдельных городских зонах. Эти точки фокусируются на развитии сфер туризма, высокотехнологичной медицины, сельского хозяйства и других видов промышленности.

В рамках этой инициативы также рассматривается создание делового центра как объединенной территории для деловой активности, включая правительственные структуры, институты развития, фонды и банки. Социальные аспекты также учтены, и предусматривают возможности для формирования новых общественных пространств, таких как парки, спортивные объекты и точки для городского досуга [3].

Основными проблемами городской инфраструктуры крупных городов Чеченской Республики являются:

В местном бюджете наблюдается дефицит средств для проведения капитального ремонта и обслуживания автомобильных дорог, а также выделения территорий для парковок. В настоящее время большая часть финансирования направлена на столицу Грозный, после чего акцент был перенесен на другие города. Этим летом был проведен масштабный ремонт дорог в республике. С 2008 года была выполнена значительная работа по восстановлению всех городов, ежегодно строятся новые детские парки, а в каждом населенном пункте возведены центральные мечети, а также улучшены центральные районы.

Износ сетей электроснабжения, газоснабжения, водоснабжения и водоотведения привел к нестабильному предоставлению коммунальных услуг в жилых зонах. В рамках инвестиционного проекта "Производство систем сохранения энергии (ESS) мощностью 30 МВт*ч в год" с 2016 года предполагается провести реновацию этой области за счет средств госбюджета [4].

Проблемы также затрагивают низкий уровень благоустройства придомовых и общественных территорий, а также строительства новых жилых комплексов. Согласно постановлению от 25.01.2022 № 17 о внесении изменений в региональную программу "Капитальный ремонт общего имущества в многоквартирных домах, расположенных на территории Чеченской Республики, на 2014-2043 годы", требуется комплексное благоустройство дворовых территорий многоквартирных домов и территорий общего пользования, с учетом их доступности для маломобильных групп населения.

Система ливневой канализации находится в неисправном состоянии и не обеспечивает эффективного отвода в периоды значительных осадков. В некоторых кварталах отсутствует система ливневой канализации в связи с отсутствием соответствующего проекта [5].

Интернационализация Чеченской Республики

Развитие связей между Чеченской Республикой и ближайшими странами предусматривает создание торгово-промышленного хаба халяльской продукции (АПК) и финансового хаба с созданием проектов в России, путем привлечения зарубежных инвестиций для развития ключевых секторов и инфраструктуры.

В настоящее время наблюдается тенденция развития сотрудничества между Российской Федерацией и Объединенными Арабскими Эмиратами, что позволяет задуматься над созданием связей между сельскохозяйственным кластером ЧСХК АПК и ОАЭ. Данное решение позволит усилить связи между странами и покрыть необходимость в халяльской продукции у ОАЭ и уровень продаж в Чеченской Республике.

В октябре 2023 г. Росаккредитация и Министерство промышленности и передовых технологий Объединенных Арабских Эмиратов (MoIAT) подписали Меморандум о взаимопонимании в области аккредитации органов по сертификации Халяль. Сотрудничество говорит о взаимном признании сертификатов в системе органов по сертификации Халяль. Документ направлен на снижение технических барьеров и содействие двусторонней торговле между ОАЭ и Россией в отношении продукции Халяль [6].

Чеченская республика и Ближний Восток являются регионами, в которых активно проводится научно-исследовательская и инновационная деятельность. В прошлом в этих регионах проводились различные форумы и мероприятия,

посвященные научным и инновационным темам. В настоящий момент в связи с политической ситуацией многие форумы и связи разорвались, однако это дает возможность создания новых более прочных связей.

Новый уровень образования Чеченской Республики

Планируется вывести образование на новый уровень, благодаря повышению доступности и качества госуслуг посредством цифровизации, повышению эффективности правительства, институтов развития и бюджетной политики, привлечения талантов в госуправление и формированию кадрового резерва.

Это приведет к необходимости развития образования в соответствии с постановлением от 17 августа 2020 года № 180 «Об утверждении государственной программы Чеченской Республики «Развитие образования Чеченской Республики» [7].

Развитие сферы образования в Чеченской республике может быть достигнуто через реализацию следующих способов:

1. Целевое обучение

Для решения проблемы нехватки кадров в востребованных секторах и учета ограниченного количества высших учебных заведений в Чеченской Республике необходимо установить партнерство между рабочими организациями в республике и ведущими университетами страны, которые предлагают образовательные программы в нужных сферах. Это позволит обеспечить возвращение необходимых специалистов в регион после их окончания учебы.

2. Открытие филиалов ведущих вузов России в Чеченской республике

Необходимо сосредоточиться на развитии образования в областях, таких как медицина, ветеринария, строительная и аграрная промышленность. Открытие филиалов университетов позволит привлечь больше специалистов, которые хотят получить образование в этих сферах, но не имеют возможности переехать на большие расстояния. Примером такого филиала является филиал Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева в Ташкенте. Это открывает возможности для обмена опытом, проведения совместных исследований и программ обмена студентами и преподавателями.

3. Дистанционные и очные курсы повышения квалификации от ведущих вузов России и кванториумов в Чеченской Республике

Проведение курсов дополнительного образования позволит улучшить квалификацию сотрудников на месте, без необходимости переезда. Это позволит оптимально использовать потенциал кадров в процессе обучения и работы одновременно.

Один из способов решения этой проблемы заключается в проведении постоянной подготовки и повышении квалификации учителей и преподавателей. Эти курсы будут направлены на обучение педагогов современным методам

преподавания, использованию информационных технологий и новаторских подходов к образованию [8].

4. Развитие школ и дошкольного образования

Разработка программ с целью обеспечения равного доступа к образованию для всех жителей республики и формирования условий для обучения детей со специальными потребностями, включая организацию специальных классов и ресурсных центров.

5. Инфраструктурное развитие в сфере образования

Также планируется проведение работ по строительству и модернизации школ, колледжей и университетов, а также обновлению учебных помещений и оборудования с целью создания комфортных условий для обучения и улучшения качества образовательного процесса.

Все вышеуказанные методы позволяют обеспечить:

Увеличение эффективности труда и создание новых рабочих мест. Поддержка молодежи в развитии и социальной адаптации путем предоставления возможностей для трудоустройства, стипендиальной поддержки и материальной помощи. Повышение квалификации существующих кадров и увеличение их численности. Продвижение науки и стимулирование интереса населения к научным исследованиям.

Развитие логистических цепей в Чеченской республике

В настоящее время существуют проблемы с транспортным сообщением между населенными пунктами Чеченской Республики. Необходимо улучшить связи между городами путем добавления рейсов. Также важно создать удобную и современную транспортно-логистическую инфраструктуру для жителей и бизнеса, а также для обслуживания внутренних и международных транзитных потоков.

Требуется развитие конкурентоспособного туристического сектора, чтобы привлечь как российских, так и иностранных туристов для посещения достопримечательностей Чеченской Республики. Учитывая особенности ландшафта, целесообразно пересмотреть приоритеты в пользу автомобильных маршрутов вместо железнодорожного сообщения.

Культурное наследие

В соответствии с распоряжением № 62-р от 4 марта 2021 года, касающимся утверждения Стратегии социально-экономического развития Чеченской Республики до 2035 года, необходимо создать условия для распространения культуры и искусства Чеченской Республики на макрорегиональном уровне путем совмещения творческих инноваций из разных культур и уважительного отношения к национальным традициям и российскому классическому наследию. Для этого необходимо укрепить и развить чеченский язык и культуру в образовательном процессе и создать программы, направленные на сохранение и

продвижение национальных традиций, истории и ценностей [9].

Достижение этих целей позволит развить туристический сектор и привлечь новые доходы для рабочих организаций и населения Чечни.

Сельское хозяйство в Чеченской Республике

Необходимо развивать сельское хозяйство и животноводство в Чеченской Республике для обеспечения стабильных продаж внутри страны и на экспортные рынки. Для этого предполагается создание современных сельскохозяйственных предприятий и кооперативов, которые позволят увеличить доходы населения и способствовать экономическому развитию региона.

Развитие цифровизации в Чеченской Республике

В соответствии с изменениями, внесенными в распоряжение правительства Чеченской Республики от 20 августа 2021 года № 297-р, были утверждены "Стратегии в области цифровой трансформации отраслей экономики, социальной сферы и государственного управления Чеченской Республики", направленные на развитие информационных технологий в качестве нового сектора экономики Чеченской Республики, их экспорт, а также на улучшение социальных сфер [10]. Этот подход способствует повышению популярности маркетплейсов, увеличению объемов продаж малых и средних предприятий, укреплению связей между организациями и обеспечению оперативного решения проблем, а также обеспечению прозрачности информации и документации.

Мероприятия, предусмотренные вышеописанной стратегией, направлены на обеспечение нового качества жизни в Чеченской Республике, построение новой модели экономики и достижение нового уровня государственного управления.

Список литературы:

1. Об утверждении Стратегии социально-экономического развития Чеченской Республики

- до 2035 года от 04 марта 2021 URL: <https://docs.cntd.ru/document/574660525>
2. Об утверждении Плана мероприятий ("дорожной карты") по внедрению в Чеченской Республике целевой модели по направлению "Поддержка малого и среднего предпринимательства" от 22 февраля 2017 URL: <https://docs.cntd.ru/document/445094674>
3. Постановление Правительства Чеченской Республики от 28.07.2023 № 190 · Официальное опубликование правовых актов URL: <http://publication.pravo.gov.ru/document/2000202307310002>
4. О внесении изменения в Распоряжение Правительства Чеченской Республики от 23 декабря 2016 года N 341-р от 20 декабря 2018 URL: <https://docs.cntd.ru/document/553132222>
5. Постановление Правительства Чеченской Республики от 25.01.2022 № 17 · Официальное опубликование правовых актов URL: <http://publication.pravo.gov.ru/document/2000202202010010?index=3>
6. Росаккредитация подписала меморандум о сотрудничестве в сфере Халяль с Министерством промышленности и передовых технологий ОАЭ URL: <https://fsa.gov.ru/press-center/news/20091/>
7. Об утверждении государственной программы Чеченской Республики "Развитие образования Чеченской Республики" от 17 августа 2020 URL: <https://docs.cntd.ru/document/570919824>
8. Что такое Кванториум URL: <https://kvantorium79.ru/aboutkvantorium>
9. Об утверждении Стратегии социально-экономического развития Чеченской Республики до 2035 года от 04 марта 2021 - docs.cntd.ru URL: <https://docs.cntd.ru/document/574660525>
10. О внесении изменений в распоряжение Правительства Чеченской Республики от 20 августа 2021 года № 297-р. URL: <https://chechnya.gov.ru/wp-content/uploads/documents/317-r-5.pdf>

УДК 656.025.6+327

Ренжина В.И., Аверина Ю.М.

Анализ инфраструктуры порта Шаньдун в Китае и перспективы сотрудничества с Российской Федерацией

Ренжина Валерия Игоревна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: valeriarenzhina@gmail.com;

Аверина Юлия Михайловна, к.т.н., доцент, заведующая кафедры логистики и экономической информатики Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В данной статье рассмотрена инфраструктура порта Шаньдун, а также перспективы его развития в ближайшем будущем. Помимо этого, подробно расписаны плюсы сотрудничества Китайской Народной Республики и Российской Федерации, и конкретно расписана возможная роль порта Шаньдун.

Ключевые слова: Китай, Россия, Шаньдун, инфраструктура, международное сотрудничество.

ANALYSIS OF INFRASTRUCTURE AND PROSPECTS FOR COOPERATION WITH THE RUSSIAN FEDERATION OF THE SHANDONG PORT IN CHINA

Renzhina V.I, Averina U.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology Of Russia, Moscow, Russia

This article examines the infrastructure of the port of Shandong, as well as the prospects for its development soon. In addition, the advantages of cooperation between the People's Republic of China and the Russian Federation are described in detail, and the possible role of the port of Shandong is specifically described.

Key word: China, Russia, Shandong, infrastructure, international cooperation.

Порт Шаньдун расположен в китайском городе Шаньдун, который находится на побережье Восточного Китайского моря. Он является одним из крупнейших морских портов в Китае и имеет стратегическое значение для международной торговли, оснащен современной инфраструктурой и имеет обширные грузовые терминалы, пирсы и склады для обработки различных видов грузов. Благодаря своему географическому положению на Восточном Китайском море порт Шаньдун обладает большим потенциалом в обслуживании международной торговли.



Рисунок 1. Провинция Шаньдун

Значение порта Шаньдун для международной торговли заключается в его способности обслуживать разнообразные виды грузов и предоставлять эффективные логистические решения. Порт Шаньдун обеспечивает важное соединение между Китаем и другими странами, являясь ключевым транспортным узлом для экспорта и импорта товаров. Благодаря

своему глубоководному подходу порт Шаньдун способен принимать суда различных размеров, включая современные контейнеровозы и супертанкеры. Это позволяет обрабатывать большие объемы грузов и улучшать эффективность торговых операций.

Порт Шаньдун также развивает тесные торговые связи с другими портами в регионе, что способствует росту международной коммерции. Он является ключевым игроком в развитии морского маршрута Шаньдун-Шиньфан, который соединяет различные порты Китая с Южной Кореей, Японией и другими странами восточной Азии [1].

Анализ инфраструктуры порта Шаньдун

Порт Шаньдун располагает различными терминалами и складскими помещениями, которые обеспечивают эффективный оборот грузов. Терминалы в порту представлены различными специализированными объектами, такими как контейнерные терминалы, судостроительные доки, речные причалы и терминалы для обработки смешанных грузов. Контейнерные терминалы оборудованы современными системами погрузки и разгрузки, что позволяет быстро и эффективно передвигать контейнеры с грузами. Они оснащены кранами с большой грузоподъемностью, автоматизированными системами управления грузами, контроля и отслеживания транспортных контейнеров, что позволяет ускорить процесс обработки груза и снизить затраты на трудовые ресурсы. Терминалы для обработки смешанных грузов предоставляют возможность транспортировки и хранения разнообразных грузов, таких как зерно, нефтепродукты, сырье и другие товары, которые могут быть упакованы в мешки, ящики или бочки. Они обычно оснащены конвейерами, погрузчиками и

другими специализированными оборудованьями для оптимизации процесса обработки различных типов грузов. Складские помещения в порту Шаньдун предоставляют достаточное пространство для хранения товаров и грузов, ожидающих отгрузки или дальнейшей транспортировки. Склады обычно оборудованы системами хранения и подъема, паллетными стеллажами, системами контроля температуры и другими удобствами. Это позволяет эффективно использовать пространство и обеспечивать надежное хранение товаров [2].

Порт Шаньдун активно использует современные технологии и оборудование для оптимизации операций и обеспечения эффективности в обработке грузов. Внедрение автоматизированных систем управления грузом, интеллектуальных систем отслеживания и контроля, а также систем оптимизации логистических потоков снижает ручной труд, ускоряет процесс обработки и повышает точность операций. В порту Шаньдун распространены системы контроля и отслеживания, основанные на использовании радиочастотной идентификации (RFID) и других технологий. Эти системы позволяют быстро и точно определить местоположение и статус груза, что облегчает его отслеживание и управление.

Кроме того, порт Шаньдун оснащен современным оборудованием, включающим в себя высокопроизводительные краны для погрузки и разгрузки грузовых контейнеров, автоматизированные конвейерные системы, специализированные погрузчики, контейнерные тягачи и другие средства механизации. Это оборудование позволяет обеспечить быструю и эффективную обработку грузов, сокращая время и затраты на операции.

Связка современной инфраструктуры порта Шаньдун, современных технологий и эффективного оборудования обеспечивает высокий уровень производительности и конкурентоспособности порта в международных морских торговых операциях [3].

Важность и перспективы сотрудничества между Китаем и Россией в сфере транспортной инфраструктуры

Сотрудничество между Китаем и Россией в сфере транспортной инфраструктуры имеет огромное значение и представляет собой важный элемент их взаимодействия в области торговли и экономического развития. Обе страны осознают, что сильная и эффективная транспортная инфраструктура является ключевым фактором для развития торговых связей, укрепления экономики и облегчения транзита грузов. В контексте сотрудничества между Китаем и Россией, порт Шаньдун играет важную роль, так как он служит главным морским воротом для торгового потока между двумя странами. Вот некоторые из важных аспектов, которые подчеркивают значимость порта Шаньдун в этом сотрудничестве:

1. Географическое положение: Порт Шаньдун расположен на побережье Восточного Китайского моря, в нескольких сотнях километров от

границы с Россией. Благодаря своему местоположению порт Шаньдун является судовым узлом, через который осуществляется значительная часть торговых отношений между двумя странами. Помимо этого, порт Шаньдун имеет большую глубину и современную инфраструктуру, позволяющую принимать и обрабатывать суда различных размеров. Это облегчает транспортировку больших объемов грузов и способствует увеличению пропускной способности порта, что особенно важно при увеличении объемов товаров, перемещающихся между Китаем и Россией.

2. Развитие транспортных связей и улучшение логистики: Порт Шаньдун активно развивает транспортные связи с внутренними регионами Китая, а также с другими странами. В рамках сотрудничества между Китаем и Россией, порт Шаньдун служит как главный морской узел для транспортировки грузов по морскому пути, а затем связывает их с внутренними транспортными маршрутами для доставки в различные регионы обеих стран. Сотрудничество в области транспортной инфраструктуры позволяет обеим странам улучшить логистические процессы и снизить затраты на транспортировку грузов. Развитие порта Шаньдун и расширение его возможностей способствуют эффективной интеграции с транспортными сетями России, что повышает скорость и качество перевозок.

3. Укрепление политических и экономических связей: Сотрудничество в сфере транспортной инфраструктуры, включая развитие порта Шаньдун, укрепляет политические и экономические связи между Китаем и Россией. По мере углубления экономических отношений и увеличения объемов торговли, страны становятся взаимозависимыми и укрепляют свою политическую и экономическую позицию на международной арене [4].

Сотрудничество между Китаем и Россией в области морских перевозок имеет огромный потенциал для расширения и развития. Оба этих государства располагают обширными побережьями и важными портовыми инфраструктурами. Возможностей для расширения сотрудничества в этой области много.

1. Расширение сотрудничества в области морских перевозок: Китай и Россия могут укрепить свои транспортные связи через развитие прямых морских маршрутов между своими портами. Это позволит сократить время доставки грузов и увеличить объемы торговли между двумя странами. Развитие регулярных морских линий и усиление сотрудничества в области логистики способствуют более эффективному перемещению грузов и развитию торговли.

2. Совместная разработка и модернизация портовой инфраструктуры: Китай и Россия могут проводить совместные проекты по разработке, модернизации и улучшению портовой инфраструктуры. Это включает в себя расширение причалов, улучшение систем причального

обслуживания, автоматизацию грузовых операций и внедрение современных технологий. Такие проекты могут способствовать повышению эффективности обработки грузов, сокращению времени и затрат на операции в портах, а также обеспечить более безопасную и экологически устойчивую работу портов [5].

3. Использование порта Шаньдун для увеличения объема торговли: Порт Шаньдун, расположенный на восточном побережье Китая, может быть использован для увеличения объема торговли между Китаем и Россией. Благодаря своей географической близости к Российской Федерации порт Шаньдун является удобным и эффективным транспортным хабом для перевозки грузов между двумя странами. Дальнейшее развитие и модернизация порта, включая улучшение инфраструктуры и сервиса, может способствовать увеличению объема и разнообразия торговых операций между Россией и Китаем [6-8].

Заключение

Порт Шаньдун имеет огромный потенциал стать ключевой точкой для развития сотрудничества между Китаем и Россией. Его географическое расположение на восточном побережье Китая, вблизи границы с Российской Федерацией, делает его стратегически важным транспортным хабом для перевозки грузов между обеими странами. Развитие порта Шаньдун и его инфраструктуры, включая причалы, склады, автоматизированные системы и сервис, создаст условия для более эффективного и эффективного перемещения грузов. Это позволит обеим странам увеличить объемы торговли и интегрироваться в глобальные логистические цепи.

В целом, развитие транспортной инфраструктуры, особенно в рамках сотрудничества в области морских перевозок и модернизации порта Шаньдун, является критическим фактором для укрепления экономических отношений между Китаем и Россией. Это способствует увеличению торговли, улучшению логистических возможностей и углублению сотрудничества, что в итоге содействует процветанию обеих стран.

Список литературы:

1. Overview of Dongying [Электронный ресурс] URL: <https://en.selectshandong.com/enwebsite/article/index/id/622.html> (дата обращения: 9.12.2023).
2. Зона экономического и технологического развития Дуньин [Электронный ресурс] URL: <https://baike.baidu.com/item/%E4%B8%9C%E8%90%A5%E7%BB%8F%E6%B5%8E%E6%8A%80%E6%9C%AF%E5%BC%80%E5%8F%91%E5%8C%BA/10720286> (дата обращения: 9.12.2023).
3. Перспективы укрепления логистического взаимодействия России и Китая в контексте развития концепции «Нового Шелкового пути» [Электронный ресурс] URL: <https://www.isap.center/analytics/118> (дата обращения: 9.12.2023).
4. Поворот на Восток: грузопоток Китая в Россию в 2023 году и вызовы транспортной системы [Электронный ресурс] URL: <https://index1520.com/analytics/povorot-na-vostok-gruzopotok-kitaya-v-rossiyu-v-2023-godu-i-vyzovy-transportnoy-sistemy/> (дата обращения: 9.12.2023).
5. FESCO договорилась о развитии контейнерных перевозок с китайской Shandong Port Group – Логистика, грузы – АТИ, Центр: Система грузоперевозок [Электронный ресурс] URL: <https://news.ati.su/news/2023/11/07/fesco-dogovorilas-o-razvitii-kontejnnyh-perevozok-s-kitajskoj-shandong-port-group-179136/> (дата обращения: 9.12.2023).
6. РСМД :: Центральная Азия в условиях трансформации мирового порядка: методологические и концептуальные подходы [Электронный ресурс] URL: <https://russiancouncil.ru/analytics-and-comments/analytics/strategicheskoe-partnerstvo-kitaya-i-rossii-v-sfere-transportnoy-infrastruktury/> (дата обращения: 9.12.2023).
7. Ренжина В.И., Цакаева Л.И., Аверина Ю.М. Анализ Китайского рынка нефтепродуктов и развитие каналов распределения в нем // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 4 (266). С. 93-95.
8. Ренжина В.И., Аверина Ю.М. Особенности трансфера технологий с Китаем // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 4 (266). С. 99-101.

УДК 656; 665.6

Ренжина В.И., Цакаева Л.И., Аверина Ю.М.

Перспективы морского сообщения между Российской Федерацией и Китайской народной республикой в области транспорта бензинов

Ренжина Валерия Игоревна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: valeriarenzhina@gmail.com;

Цакаева Ламара Исламовна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: tsli1108@gmail.com;

Аверина Юлия Михайловна, к.т.н., доцент, заведующая кафедры логистики и экономической информатики Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В данной статье рассмотрены перспективы развития рынка и транспорта нефти и нефтепродуктов между Российской Федерацией и Китайской Народной Республикой. Рассмотрены преимущества и возможные риски развития данного направления и предложены возможные стадии расширения каналов распределения.

Ключевые слова: Китай, Россия, транспорт нефти и нефтепродуктов, развитие инфраструктуры.

PROSPECTS FOR MARITIME COMMUNICATION BETWEEN THE RUSSIAN FEDERATION AND THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA IN THE FIELD OF GASOLINE TRANSPORT

Renzhina V.I., Tsakaeva L.I., Averina Y.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This article discusses the prospects for the development of the market and transport of oil and oil products between the Russian Federation and the People's Republic of China. The advantages and possible risks of the development of this direction are considered and possible stages of expansion of distribution channels are proposed.

Keywords: China, Russia, transportation of oil and oil products, infrastructure development.

Введение

История международных отношений между Россией и Китаем в сфере продажи нефти началась с подписания долгосрочных контрактов на поставку нефти из России в Китай в начале 2000-х годов. Эти контракты были ключевым шагом в развитии энергетического сотрудничества между двумя странами.

В настоящее время, Россия является крупнейшим поставщиком нефти для Китая, а Китай - крупнейшим потребителем российской нефти. Обе страны продолжают укреплять свои торговые отношения в этой сфере, подписывая новые контракты на поставку нефти и развивая сотрудничество в области энергетики [1].

Таким образом, международные отношения между Россией и Китаем в сфере продажи нефти можно охарактеризовать как стратегически важные и взаимовыгодные для обеих сторон.

История торговли нефтью между Россией и Китаем

С начала 2000-х годов Россия и Китай стали активно развивать отношения в сфере нефтяной торговли. В 2005 году Россия и Китай подписали соглашение о поставках российской нефти в Китай на сумму 6 миллиардов долларов. Это соглашение стало одним из крупнейших в истории российско-китайских отношений в области энергетики [2].

С течением времени объемы поставок российской нефти в Китай только увеличивались. В 2018 году Россия поставила более 71 миллиона тонн нефти в Китай, что сделало страну крупнейшим поставщиком нефти в китайский рынок.

Кроме того, Россия и Китай сотрудничают в области нефтяной инфраструктуры. Например, совместный проект строительства нефтепровода "Восточная Сибирь - Тихий океан" был запущен в 2011 году и предназначен для перевозки российской нефти в Китай [3].

В последние годы Россия и Китай также начали обсуждать возможность использования национальных валют в обмене нефтью, что может существенно укрепить их экономические отношения. **Состояние международных отношений и соглашения о поставках нефти**

На данный момент отношения между Россией и Китаем в контексте продажи нефти можно охарактеризовать как стратегическое партнерство. Россия является крупным поставщиком нефти для Китая, а Китай, в свою очередь, является крупным потребителем российской нефти.

Существует несколько соглашений между Россией и Китаем о поставках нефти. Одно из самых значимых соглашений - это контракт между российской компанией "Газпром нефть" и китайской нефтегазовой компанией CNPC на поставку нефти в Китай на протяжении десятилетий. Этот контракт является одним из крупнейших в истории российско-китайских отношений в нефтяной отрасли. Площадкой для заключения соглашений был V Российско-китайского энергетического бизнес-форума (РКЭБФ), который состоялся в Пекине 19–20 октября.

Заключенное в ходе РКЭБ-2023 соглашение предусматривает возможность обучения сотрудников компаний по программам дополнительного образования в ведущих образовательных

организациях и корпоративных учебных центрах РФ и КНР. Кадры будут готовить по приоритетным направлениям бизнеса, например, таким как бурение и внутрискважинные работы, повышение эффективности технологических процессов разведки и добычи, нефтепереработка и нефтегазохимия, промышленная безопасность и охрана труда, углеродный менеджмент и экология. Соглашение предусматривает организацию совместных круглых столов, стажировок, конференций, которые позволят представителям компаний обмениваться знаниями и опытом [4].

Председатель КНР Си Цзиньпин в своем послании заявил, что Китай и Россия смогли создать многоотраслевую и высокоуровневую структуру сотрудничества в энергетике, что играет важную роль в обеспечении энергетической безопасности и устойчивого развития двух стран и всего мира. «В будущем Китай готов вместе с Россией строить энергетическое партнерство высокого уровня, постоянно повышать прочность цепочек поставок в отрасли, вносить больший вклад в содействие долгосрочному здоровому, стабильному и устойчивому развитию глобального энергетического рынка и формирование глобального партнерства в области чистой энергетики», – считает китайский руководитель.

Эти соглашения о поставках нефти имеют значительное влияние на мировой рынок нефти. Во-первых, они укрепляют позиции России как ведущего поставщика на мировом рынке нефти. Во-вторых, они позволяют Китаю диверсифицировать источники поставок нефти, уменьшая свою зависимость от других стран.

Факторы, влияющие на развитие отношений

В отношениях между Россией и Китаем в сфере продажи нефти играют роль несколько ключевых факторов, включая политические, экономические и геополитические аспекты.

1. Политические отношения между Россией и Китаем являются важным аспектом сотрудничества в области нефтяной торговли. Обе страны укрепляют свои отношения с целью сотрудничества на международной арене и укрепления позиций в глобальной экономике. Это может оказывать влияние на объемы и условия поставок нефти.

2. Китай - крупнейший потребитель нефти в мире, а Россия - один из крупнейших производителей. Это означает, что экономические интересы обеих стран тесно связаны с торговлей нефтью. Высокий спрос на нефть в Китае создает для России выгодные условия для экспорта своей нефти.

3. Геополитические факторы также оказывают влияние на отношения между Россией и Китаем в сфере продажи нефти. Россия и Китай выступают за мультиполярный мир и противостояние гегемонии одной страны. Это позволяет им укреплять сотрудничество в различных областях, включая торговлю нефтью [5, 9, 10].

Перспективы развития сотрудничества

Прогнозирование будущего сотрудничества между Россией и Китаем в сфере продажи нефти может быть определено через несколько ключевых факторов, включая политические отношения между двумя странами, экономические нужды Китая, и тенденции на мировых рынках энергетических ресурсов.

По итогам первых восьми месяцев 2023 года Россия выступила в качестве основного поставщика нефти в Китай, опережая Саудовскую Аравию. Объем поставок российской нефти в Китай превысил 75 миллионов тонн, что на 25% больше, чем в предыдущем году. Также наблюдается аналогичная тенденция в газовой отрасли, где ожидается рекордный экспорт российского газа в Китай, превышающий 30 миллиардов кубических метров. Кроме того, Китай стал крупнейшим потребителем российского угля уже в 2022 году, увеличив его закупки на 25%, достигнув 67 миллионов тонн [6].

Значительное внимание уделяется также сотрудничеству в атомной сфере, где строятся энергоблоки АЭС "Тяньвань" по российскому проекту с общей мощностью 2400 МВт, а АЭС "Сюйдапу" в провинции Ляонин также находится в стадии строительства.

В контексте экономического сотрудничества обсуждаются планы по углублению связей в энергетике, включая активное развитие инфраструктурных связей, сотрудничество в области возобновляемой энергетики и низкоуглеродного развития. Вице-премьер КНР Дин Сюэян подчеркнул три ключевых предложения, направленных на углубление российско-китайского энергетического сотрудничества: развитие инфраструктуры, сотрудничество в сфере возобновляемой энергетики и защита открытости мирового энергетического рынка. С учетом текущих тенденций, тесные отношения между Россией и Китаем в области энергетики, включая продажи нефти, будут вероятно продолжаться и укрепляться в ближайшие годы. Китай остается крупнейшим потребителем энергетических ресурсов, и Россия имеет значительные запасы нефти, что делает их сотрудничество в этой области взаимовыгодным [7].

Одним из возможных сценариев развития отношений в сфере продажи нефти между Россией и Китаем может быть увеличение объемов поставок нефти из России в Китай. Это может быть достигнуто через увеличение инфраструктуры для поставок нефти, заключение новых долгосрочных контрактов и диверсификацию месторождений и источников поставок.

Другим сценарием может быть углубление сотрудничества в области технологических инноваций и разработки новых методов добычи и переработки нефти. Россия и Китай могут также проводить совместные исследования в области энергетики и развития более экологически чистых методов добычи и использования нефти [8].

Заключение

На данный момент отношения между Россией и Китаем в сфере продажи нефти можно оценить, как благоприятные и перспективные. Обе страны имеют длительную и взаимовыгодную историю сотрудничества в этой области, их взаимозависимость в сфере энергетики только укрепляет их партнерство.

В перспективе можно ожидать дальнейшего расширения сотрудничества между Россией и Китаем в сфере продажи нефти. Обе страны имеют большой потенциал для увеличения объемов поставок нефти, а также для развития совместных проектов по добыче и транспортировке нефти. Таким образом, в целом оценка текущего состояния и перспектив развития международных отношений между Россией и Китаем в сфере продажи нефти можно охарактеризовать как положительную, но требующую внимания к переменчивости мировых рыночных условий.

Список литературы:

1. История российско-китайских экономических отношений [Электронный ресурс] URL: <https://tass.ru/info/17815083> (дата обращения 11.12.2023)
2. Linda Jakobson, Paul Holtom, China's Energy and Security Relations with Russia SIPRI Policy Paper No. 29
3. Россия и Китай: четыре века взаимодействия. История, современное состояние и перспективы развития российско-китайских отношений / Под ред. А.В. Лукина, М.: Издательство «Весь Мир»– 2013. - 704 с.
4. Российско-китайский энергетический бизнес-форум как шаг к справедливому миропорядку / Идеи и люди / Независимая газета [Электронный ресурс] URL: https://www.ng.ru/ideas/2023-10-23/7_8859_23102023.html (дата обращения 11.12.2023)
5. Межгосударственные отношения России и Китая [Электронный ресурс] URL: <https://ria.ru/20230912/otnosheniya-1895648312.html> (дата обращения 11.12.2023)
6. Упорно двигаться вперед к новым перспективам дружбы, сотрудничества и совместного развития Китая и России / Сайт посольства Китайской Народной Республики в Российской Федерации Китая [Электронный ресурс] URL: http://ru.china-embassy.gov.cn/rus/zgxw/202303/t20230320_11044363.htm (дата обращения 11.12.2023)
7. Эксперт: Почти половина экспорта нефти из России идет в Китай [Электронный ресурс] URL: <https://rg.ru/2023/10/26/povtorenie-evropy.html> (дата обращения 11.12.2023)
8. Российско-китайские отношения в области нефтегазовых поставок после 2022 года / Скиф. Вопросы студенческой науки – 2023. – 198 – 201 с.
9. Ренжина В.И., Цакаева Л.И., Аверина Ю.М. Анализ Китайского рынка нефтепродуктов и развитие каналов распределения в нем // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 4 (266). С. 93-95.
10. Ренжина В.И., Аверина Ю.М. Особенности трансфера технологий с Китаем // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 4 (266). С. 99-101.

УДК 330.341.1+665.6

Ренжина В.И., Свистун М.С., Аверина Ю.М.

Возможности реализации трансфера технологий в области нефтепереработки с Китайской Народной Республикой

Ренжина Валерия Игоревна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: valeriarenzhina@gmail.com;

Свистун Мария Сергеевна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: svistun.mary@gmail.com;

Аверина Юлия Михайловна, к.т.н., заведующая кафедры логистики и экономической информатики
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Статья исследует сотрудничество между странами в области нефтепереработки и предлагает применение пинч-анализа для оптимизации процессов ректификационной колонны. Изучены преимущества метода, включая повышение эффективности производства, снижение затрат и улучшение энергетической эффективности. Проанализированы перспективы сотрудничества с Китайской Народной Республикой в области нефтепереработки и предложены рекомендации по реализации трансфера технологий.

Ключевые слова: пинч-анализ, трансфер технологий, Китайская Народная Республика, ректификационная колонна, теплообменники

OPPORTUNITIES FOR TECHNOLOGY TRANSFER IN THE FIELD OF OIL REFINING WITH THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

Renzhina V.I., Svistun M.S., Averina U.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article explores cooperation between countries in the field of petroleum refining and proposes the application of pinch analysis to optimize the processes of an improved distillation column. The benefits of the method have been studied, including increased production efficiency, reduced costs and improved energy efficiency. The prospects for cooperation with the People's Republic of China in this area are analyzed and recommendations for the implementation of technology transfer are proposed.

Keywords: pinch analysis, technology transfer, People's Republic of China, distillation column, heat exchangers

Введение

Нефтепереработка является ключевой отраслью энергетического сектора, играющей решающую роль в преобразовании сырья в ценные продукты. С постоянным ростом потребности в нефтепродуктах в мире, технологические инновации в этой области становятся стратегически важными. В этом контексте трансфер технологий играет ключевую роль в распространении передовых методов и решений.

Китай, являясь одним из крупнейших потребителей нефти в мире, активно развивает свою нефтеперерабатывающую промышленность. Стратегическая позиция КНР в сфере энергетики открывает уникальные возможности для международного сотрудничества и трансфера технологий. Также Китай активно инвестирует в исследования и разработки в области нефтепереработки, что приводит к формированию собственной технологической экосистемы. Этот фактор делает КНР привлекательным партнером для трансфера передовых технологий.

Современные тенденции в нефтепереработке связаны с повышением эффективности процессов, снижением воздействия на окружающую среду и разработкой устойчивых технологий. Трансфер технологий позволяет участвовать в этом инновационном процессе. Помимо этого, Китай активно переходит к устойчивым и экологически

чистым источникам энергии. Сотрудничество с КНР в технологической сфере может стать ключевым фактором формирования будущего энергетического ландшафта, как в Китае, так и в мировом масштабе [1].

В свете перспективного развития нефтепереработки и стратегической роли Китая в этой области, исследование трансфера технологий с КНР становится актуальной задачей, обещающей значительные выгоды для всех сторон.

Анализ существующих технологий в Китае

Сегодняшняя нефтеперерабатывающая отрасль Китая является одной из самых крупных и динамично развивающихся в мире. КНР сосредотачивает большую часть своей энергии на удовлетворении внутреннего спроса на нефтепродукты, приводя к постоянному увеличению объемов производства. Китай внедряет современное оборудование, такое как ректификационные колонны, катализаторы и установки для обработки отходов. Автоматизированные системы контроля и управления также активно используются для повышения эффективности производства. Кроме того, КНР активно инвестирует в исследования и разработки в области нефтепереработки, что приводит к появлению передовых технологий. Например, использование катализаторов нового поколения и методов глубокой переработки позволяет значительно повысить эффективность процессов [2].

Трансфер технологий и пинч-анализ

Концепция трансфера технологий в контексте нефтепереработки означает передачу знаний, навыков, опыта и технологий с одной организации или региона на другую, с целью повышения эффективности и конкурентоспособности процессов нефтепереработки.

Одним из методов оптимизации технологических процессов является пинч-анализ. Пинч-анализ позволяет определить оптимальные условия работы процесса, минимизировать энергетические потери и достичь оптимального использования ресурсов. Он основан на принципе определения "пинч-точки" - места, где ресурсы находятся на грани исчерпания или идеального использования.

Пинч-анализ широко применяется в улучшении оборудования для нефтепереработки. Ректификационные колонны используются для разделения смесей на компоненты с различными кипящими точками. Анализ пинча позволяет оптимизировать работу колонны, устанавливая оптимальный профиль температур и давлений для обеспечения максимальной эффективности разделения компонентов. Путем анализа пинч-точки и оптимизации технологического процесса в ректификационной колонне можно достичь экономии энергии, повышения качества продукта, увеличения производительности и снижения эксплуатационных расходов. При этом соблюдаются требования качества и экологической безопасности процесса нефтепереработки [3].

Возможности сотрудничества с КНР

Объектом исследования являлись системы теплообмена процессов установки каталитического реформинга с предварительной гидроочисткой.

Установка предназначена для получения компонента высокооктановых бензинов. В ходе проведенного исследования Pinch-анализа, при использовании программного комплекса Pinch-2.02, были получены следующие данные. Была произведена конструкция составных частей для существующего процесса (см. рис. 3). Горячие утилиты, используемые в данном процессе, составляют $Q_{Hmin} = 22320$ кВт. Холодные утилиты, также используемые в процессе, составляют $Q_{Cmin} = 42592$ кВт, а минимальная разница температур (ΔT_{min}), необходимая для вертикального теплообмена в существующей системе рекуперации теплоты, равна 61°C [4].

С помощью программного комплекса Pinch-2.02 и учетом стоимостных данных, мы определяем оптимальное значение минимальной разности температур (ΔT_{minOPT}), то есть такое значение разности температур, при котором дисконтированная стоимость проекта реконструкции будет минимальной. В данном случае, $\Delta T_{minOPT} = 20^\circ\text{C}$.

Была проведена теплоэнергетическая интеграция для улучшения энергоэффективности установки каталитического реформинга с предварительной гидроочисткой. В результате потребление энергии на внешние горячие и холодные энергоносители сократится на 3.36 МВт, что составляет 15% и 8% соответственно. Время окупаемости этого проекта реконструкции составит около 8 месяцев [5].

Вышеприведенное исследование позволяет уменьшить тепло- и энергозатраты, что в масштабах производства позволит значительно улучшить процессы нефтепереработки. Данное исследование может быть использовано в качестве объекта трансфера технологий между Российской Федерацией и Китайской Народной Республикой

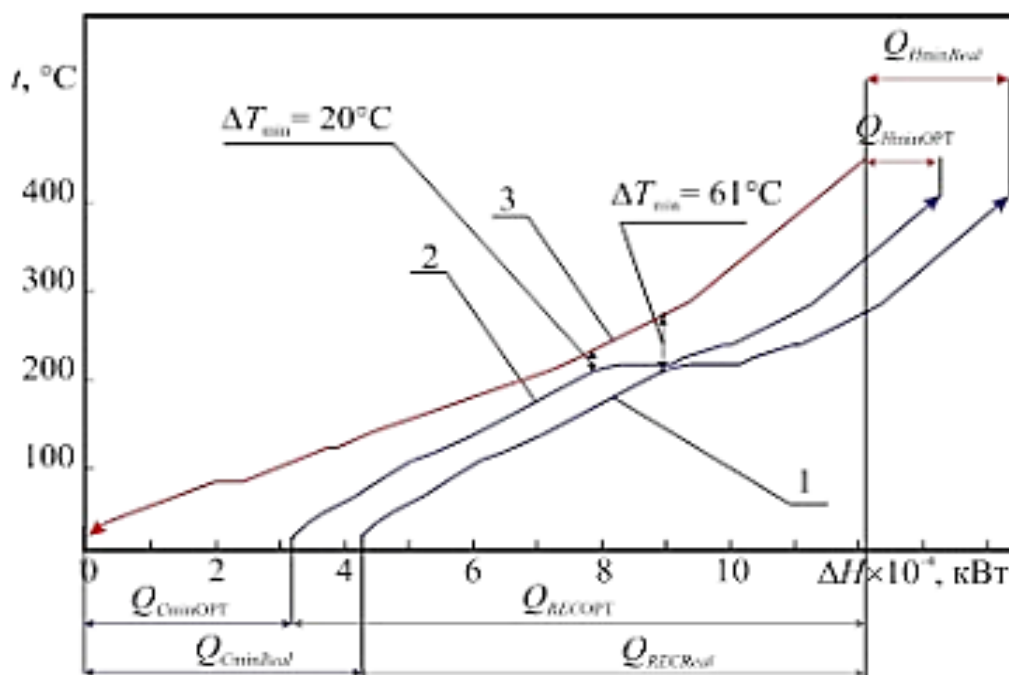


Рис. 1. Составные кривые установки каталитического реформинга. 1 – холодная составная кривая для существующей системы теплообмена; 2 – холодная составная кривая для $\Delta T_{min} = 20^\circ$; 3 – горячая составная кривая технологических процессов.

Заключение

Возможности реализации трансфера технологий в области нефтепереработки, особенно в применении технологии улучшенной ректификационной колонны методом пинч-анализа, с Китайской Народной Республикой представляют значительный потенциал для развития нефтегазовой отрасли в обеих странах.

Преимущества использования улучшенной ректификационной колонны методом пинч-анализа включают повышение эффективности процесса переработки, снижение энергозатрат, сокращение вредных выбросов и повышение стабильности производства. Внедрение этой технологии в Китае может способствовать модернизации нефтеперерабатывающих предприятий в стране и увеличению их конкурентоспособности на мировом рынке.

Однако, для успешной реализации трансфера технологий необходимо учитывать ряд факторов, включая правовую защиту интеллектуальной собственности, обмен опытом и навыками между специалистами из обеих стран, а также создание партнерских отношений между научно-исследовательскими институтами и промышленными предприятиями.

Список литературы:

1. Леффер Уильям Л. Переработка нефти. / Пер. Свитанько З. П. - Изд: Олимп-бизнес. – 2019. – 224 с.
2. Перфильев С.В., Соломонов А.П., Воздействие стран Азии на динамику производственных мощностей и инвестиций в мировой нефтепереработке - Вестник евразийской науки
3. Ulyev L. Process integration of crude oil distillation with technological and economic restrictions / L. Ulyev, M. Vasiliev, S. Boldyryev // Journal of Environmental Management. – 2018. – Vol. 222. – P. 454–464.
4. Хусанов А.Е. Моделирование и оптимизация энергопотребления, снижение уровня загрязнения промышленных предприятий на основе интеграций процессов с применением методов пинч-анализа / А.Е. Хусанов, Л.М. Ульев, Б.М. Калдыбаева, Д. С. Сабырханов, С.А. Болдырев // Шымкент. – Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова. – 2017. – 266 с.
5. Канищев М.В. Определение энергоэффективности установки первичной переработки нефти / М.В. Канищев, В.П. Мешалкин, Л.М. Ульев // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2019. № 7, 8. – С. 80–92.
6. Ренжина В.И., Цакаева Л.И., Аверина Ю.М. Анализ Китайского рынка нефтепродуктов и развитие каналов распределения в нем // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 4 (266). С. 93-95.
7. Ренжина В.И., Аверина Ю.М. Особенности трансфера технологий с Китаем // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 4 (266). С. 99-101.

УДК 665.642.3+665.733.5

Цакаева Л.И., Савинков С.В.

Интегрированная логистическая поддержка производства автомобильных бензинов класса Евро-5

Цакаева Ламара Исламовна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: tsi1108@gmail.com;

Савинков Сергей Валериевич, к.т.н., доцент кафедры логистики и экономической информатики
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В статье рассмотрена тема интегрированной логистической поддержки производства автомобильных бензинов класса Евро-5.

Ключевые слова: логистика, нефтеперерабатывающее производство, логистическая поддержка, автомобильный бензин, класс Евро-5.

INTEGRATED LOGISTICS SUPPORT FOR EURO 5 PETROL'S PRODUCTION

Tsakaeva L.I., Savinkov S.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article discusses the topic of integrated logistics support to produce of euro 5 petrol's.

Keywords: logistics, oil refining, logistics support, high-quality petrol, Euro 5 standart.

Введение

Главными задачами производства автомобильных бензинов класса Евро-5 на сегодняшний день являются высокие требования к эффективности, надежности и качеству производства. В условиях изменчивости рынка необходимо обеспечить оптимальное функционирование производственных процессов и цепочек поставок. Стоит сказать, что, как и любое другое производство, производство бензина обладает рядом проблем, такими как высокое содержание серы в бензиновой фракции, высокое содержание ароматических углеводородов и др. Поэтому производство требует оптимизации и модернизации, повышения объемов выпуска продукции и снижения ресурсоемкости, энергоемкости, а также уменьшения выбросов и отходов в окружающую среду.

Для достижения этих целей предлагается проект по интегрированной логистической поддержке производства автомобильных бензинов класса Евро-5. Данный проект направлен на оптимизацию всех этапов производства – начиная от закупки сырья и комплектующих материалов и заканчивая доставкой готовой продукции клиентам.

Целью данного проекта является создание эффективной системы логистической поддержки, которая позволит оптимизировать процессы производства автомобильных бензинов класса Евро-5 и обеспечить своевременную поставку высококачественной продукции. Реализация проекта позволит повысить конкурентоспособность компании, улучшить уровень обслуживания клиентов и увеличить операционную прибыль. Интегрированная логистическая поддержка производства автомобильных бензинов класса Евро-5 представляет собой современный подход к организации производства, направленный на повышение эффективности и улучшение качества продукции. [1]

Характеристика производства

«Газпромнефть – Московский НПЗ» – нефтеперерабатывающее предприятие нефтяной компании «Газпром нефть», расположенное в Москве в районе Капотня. Производственный комплекс завода включает в себя более 30 установок различного назначения. [4] Установленная мощность завода — 12.15 миллиона тонн сырой нефти в год. Продукция, выпускаемая, на НПЗ закрывает до 40% потребностей Московского региона в различных нефтепродуктах, он также является главным поставщиком топлива для аэропортов столицы. [5]

В 2021 году «Газпром нефть» увеличила производство бензина на собственных нефтеперерабатывающих заводах, Московском и Омском, на 5,3% — до 7,26 млн тонн. Рост производства востребованных рынком светлых нефтепродуктов стал результатом программы развития собственных НПЗ, которую продолжает «Газпром нефть». [6] В мае 2020 года МНПЗ внедрил автоматизированную систему управления работой установки производства высокооктановых компонентов бензина. Новый комплекс будет контролировать как технологические процессы, так и элементы безопасности установки. Комплекс управления получает и обрабатывает в реальном времени информацию более чем с 2000 датчиков. Это данные о температуре, давлении, текущем расходе топлива и пара, уровне загрузки оборудования. [7]

Данный проект направлен на обеспечение максимальной операционной эффективности и удовлетворения потребностей клиентов в качественном бензине, за счет оптимальной организации производства и логистических процессов.

Описание цеха

Автоматизированная станция смешения бензинов - это специализированное производственное помещение, оборудованное для

выполнения всех этапов компаундирования бензинов. Компаундирование бензинов — это производство товарных бензинов из сырья (нетоварных бензинов), методом вовлечения в его состав добавок и компонентов в заданных объемах, а также повышение октанового числа товарных бензинов. Вот основные компоненты и процессы, которые могут присутствовать на такой станции:

1. Производственное оборудование:

- Резервуары для хранения различных компонентов бензиновой смеси, таких как бензол, толуол и др.
- Насосы для перекачивания компонентов из резервуаров в смешивательную емкость.
- Смешиватель с автоматическими мешалками, предназначенный для объединения и перемешивания компонентов с заданными пропорциями.
- Фильтры для удаления загрязнений и частиц из смеси.
- Механизмы для сдачи готовых смесей бензина в хранение или забора подачи.[2]

2. Технологическая линия:

- Регулирующие и контролируемые системы, которые определяют требуемые пропорции компонентов бензина на основе заданных параметров.
- Автоматические системы дозирования и измерения, которые точно определяют объемы компонентов, добавляемых в смесь.
- Контроль и регулировка температуры, давления и других факторов, влияющих на процесс смешивания.
- Центральная система управления, которая координирует работу всех компонентов и процессов на станции.

3. Сырье и материалы:

- Различные компоненты, используемые для смешивания бензина, такие как бензол, толуол, метанол, этанол и другие добавки.
- Обозначенные контейнеры или резервуары для хранения этих компонентов на станции.

4. Рабочие места и безопасность:

Цех должен быть оборудован рабочими местами для операторов. Также должны быть предусмотрены средства индивидуальной защиты, системы вентиляции, пожаротушения и прочие элементы обеспечения безопасности труда.

5. Контроль качества:

- Автоматические системы контроля качества, которые анализируют физико-химические параметры смеси, такие как октановое число, плотность, содержание серы, фракционный состав и другие характеристики.
- Датчики и анализаторы, используемые для мониторинга процесса смешивания и качества путем измерения параметров смеси на различных этапах производства.[3,8]

6. Соблюдение стандартов:

Цех должен соответствовать всем соответствующим стандартам и нормативам, касающимся производства автомобильных бензинов класса Евро-5.

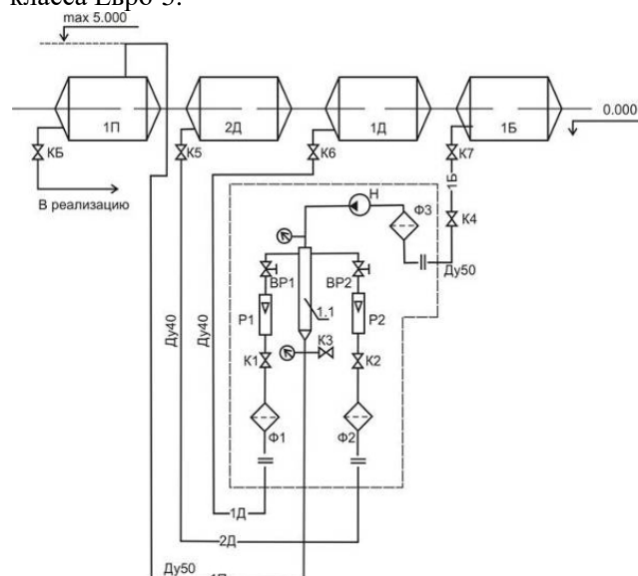


Рисунок 1. Технологическая схема цеха по производству компаундированного бензина

Техническое обслуживание и ремонт

Техническое обслуживание элементов станции смешения бензина играет важную роль в обеспечении надлежащей работы и безопасности станции. Некоторые основные аспекты технического обслуживания включают:

1. Регулярная проверка и обслуживание насосов и клапанов:
 - Проверка работы насосов, включая их эффективность и срок службы.
 - Проверка клапанов на предмет утечек и неисправностей.
2. Проверка и калибровка систем измерения и контроля:
 - Проверка датчиков уровня топлива на точность измерения и исправность.
 - Калибровка датчиков расхода топлива для точного контроля потока.
 - Проверка датчиков температуры и аналитического оборудования на работоспособность и точность измерений.
3. Проверка и обслуживание смешивательных систем:
 - Проверка мешалок на работоспособность и состояние лопастей или рабочих поверхностей.
 - Замена фильтров для удаления загрязнений и обеспечения чистого топлива.
 - Проверка и настройка систем дозирования для точного смешивания компонентов.
4. Техническое обслуживание систем управления и автоматизации:
 - Проверка и обновление программного обеспечения и контроллеров.
 - Проверка и обслуживание автоматических систем управления потоком и смешиванием.
5. Проверка систем безопасности:

- Проверка и испытание систем пожаротушения и противопожарной защиты для обеспечения их работоспособности.
- Тестирование датчиков и систем контроля утечек топлива.
- 6. Проверка и обслуживание систем отвода паров:
 - Проверка систем улавливания и обработки испарений и паров бензина, включая фильтры и очистительные установки.
 - Проверка и обновление контрольных систем для соблюдения экологических требований. [3, 9]

Заключение

Интегрированная логистическая поддержка на производстве позволяет добиться:

- **Оптимизация производственных процессов:** Внедрение интегрированной логистической поддержки в производственный процесс автомобильных бензинов класса Евро-5 существенно оптимизирует все этапы цепочки поставок, начиная от закупки сырья и заканчивая поставкой готовой продукции. Это способствует повышению эффективности и снижению издержек.
- **Улучшение качества продукции:** Грамотное управление логистикой приводит к повышению качества автомобильных бензинов. Своевременное поступление необходимых компонентов, правильное их хранение и транспортировка способствуют созданию продукции высокого стандарта.
- **Реакция на изменения рынка:** Интегрированная логистическая система позволяет быстро реагировать на изменения на рынке. [3].

В целом, интегрированная логистическая поддержка играет ключевую роль в успешной деятельности предприятий, занимающихся производством автомобильных бензинов класса Евро-5. Ее внедрение способствует улучшению эффективности и качества продукции.

Список литературы:

1. Анализ логистической поддержки: теория и практика / А.И. Левин, А.Н. Петров, А.В. Петров, Д.Н. Бороздин — М. : ООО Издательский дом «ИнформБюро», 2014. — 260 с.
2. Логистика промышленного предприятия : учебное пособие / П.П. Крылатков, Е.Ю. Кузнецова, Г.Г. Кожушко, Т.А. Минеева.— Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016.— 176 с.
3. Производственная логистика : учебник для среднего профессионального образования / Б. А. Аникин, Р. В. Серышев, В. А. Волочиенко. — Москва. Издательство Юрайт, 2023. — 454 с. — (Профессиональное образование — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/520491> Дата обращения: 15.11.2023.
4. Электронный ресурс [https://ru.wikipedia.org/wiki/Московский_нефтеперерабатывающий_завод] Дата обращения 12.11.23
5. Электронный ресурс [https://energybase.ru/processing-plant/moscow-refinery] Дата обращения 12.11.23
6. Пресс центр//Новости//«Газпром нефть» в 2021 году увеличила нефтепереработку на 8,3% на Московском и Омском НПЗ//16.02.22 Дата обращения 15.11.23
7. Пресс центр «Газпромнефть – МНПЗ»//Новости//МНПЗ внедрил российскую автоматизированную систему управления производством// 14.05.2020 Дата обращения 17.11.23
8. Ахметова В.Н., Барабанщикова Е.А., Аверина Ю.М. Контроллинг на малых инновационных предприятиях //Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 15 (196). С. 76-77.
9. Абаева Е.А., Аверина Ю.М., Субчева Е.Н., Шумова В.С. Формулирование миссии и ключевых целей предприятия как инструмент стратегического менеджмента // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 1 (236). С. 13-15.

УДК 685.65+ 62–192

Ренжина В.И., Савинков С.В.

Интегрированная логистическая поддержка производства лыжного инвентаря

Ренжина Валерия Игоревна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: valeriarenzhina@gmail.com;

Савинков Сергей Валериевич, к.т.н., доцент кафедры логистики и экономической информатики
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В статье рассмотрена тема интегрированной логистической поддержки производства лыжного инвентаря.

Ключевые слова: логистика, лыжное производство, логистическая поддержка, лыжный инвентарь.

INTEGRATED LOGISTICS SUPPORT FOR SKI EQUIPMENT PRODUCTION

Renzhina V.I., Savinkov S.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article discusses the topic of integrated logistics support to produce ski equipment.

Key words: logistics, ski production, logistics support, ski equipment.

Введение

Современная индустрия производства лыжного инвентаря ставит перед собой высокие требования к эффективности, надежности и качеству производства. В условиях постоянно меняющегося рынка и конкуренции необходимо обеспечить оптимальное функционирование производственных процессов и цепочек поставок, а также максимально удовлетворить потребности клиентов.

Для достижения этих целей предлагается проект по интегрированной логистической поддержке производства лыжного инвентаря. Данный проект направлен на оптимизацию всех этапов производства – начиная от закупки сырья и комплектующих материалов и заканчивая доставкой готовой продукции клиентам.

Целью данного проекта является создание эффективной системы логистической поддержки, которая позволит оптимизировать процессы производства лыж и обеспечить своевременную поставку высококачественной продукции. Реализация проекта позволит повысить конкурентоспособность нашей компании, улучшить уровень обслуживания клиентов и увеличить операционную прибыль [1].

В рамках проекта осуществляется комплексная оптимизация логистических процессов, включая управление запасами, распределение производственных ресурсов, планирование производства, транспортировку и доставку готовой продукции. Также будет уделено внимание развитию информационной инфраструктуры и внедрению современных технологий управления логистическими процессами.

Интегрированная логистическая поддержка производства лыжного инвентаря представляет собой современный подход к организации производства,

направленный на повышение эффективности и улучшение качества продукции. Настоящий проект является ключевым шагом в развитии нашей компании и позволит удовлетворить потребности наших клиентов в лыжном инвентаре с высочайшим уровнем сервиса и качества.

Характеристика производства

АО «Юматекс» является средним по размеру предприятием и контрагентом госкорпорации «Росатом». Является поставщиком госзаказа и системообразующим предприятием, то есть входит в перечень предприятий, которые важны для жизнеобеспечения той или иной территории либо функционирования той или иной отрасли, либо социально-экономической системы региона. Утвержден Правительственной комиссией по повышению устойчивости развития российской экономики.

Производство "Юматекс" характеризуется высокой степенью автоматизации и использованием передовых технологий в производственном процессе. Компания также уделяет внимание контролю качества на всех этапах производства, начиная от закупки сырья и комплектующих материалов и заканчивая упаковкой готовой продукции [2].

Данный проект направлен на обеспечение максимальной операционной эффективности и удовлетворения потребностей клиентов в качественном лыжном оборудовании, за счет оптимальной организации производства и логистических процессов.

Описание цеха

Цех по производству беговых лыж из углеродного волокна — это специализированное производственное помещение, оборудованное для выполнения всех этапов производства беговых лыж из углеродного волокна.

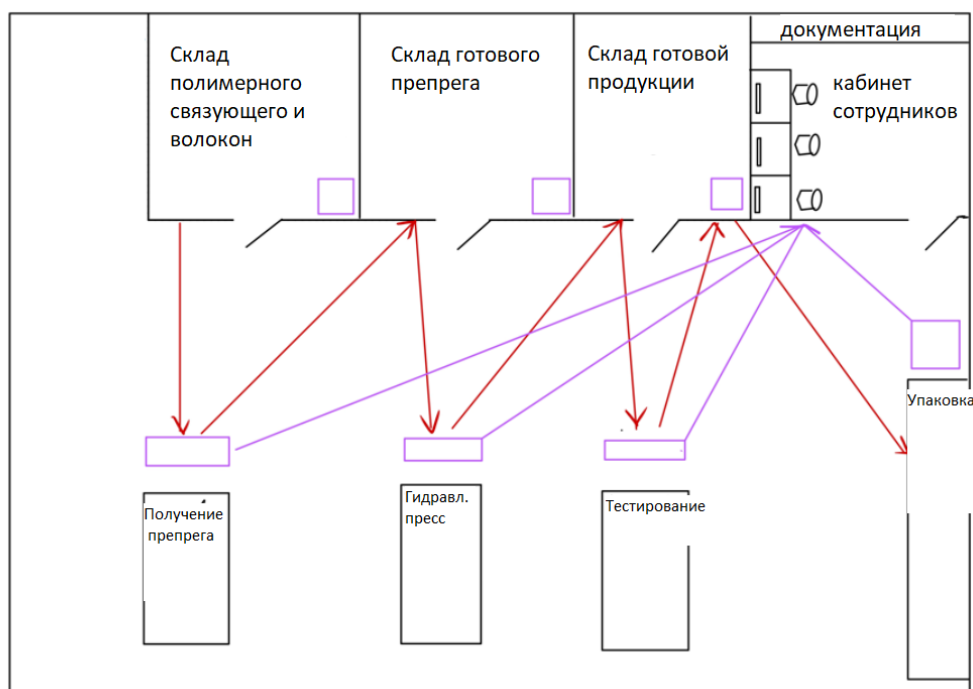


Рисунок 1. Графическое изображение цеха по производству лыжного инвентаря

Описание цеха может включать следующие элементы:

1. **Производственное оборудование:** Цех оборудован специализированными машинами и инструментами для изготовления композитных конструкций из углеродного волокна. Это может включать автоматизированные системы нарезки и формовки волокон, прессов для создания композитных панелей, оборудование для обработки и отделки поверхности лыж [3].
2. **Технологическая линия:** Цех может быть организован с использованием технологической линии, включающей различные этапы производства, начиная с подготовки сырья и заканчивая сборкой готовых лыж.
3. **Сырье и материалы:** В цехе должны быть предусмотрены складские площади для хранения углеродного волокна, эпоксидной смолы и других композиционных материалов, необходимых для производства беговых лыж.
4. **Рабочие места и безопасность:** Цех должен быть оборудован рабочими местами для операторов и инженерно-технического персонала. Также должны быть предусмотрены средства индивидуальной защиты, системы вентиляции, пожаротушения и прочие элементы обеспечения безопасности труда.
5. **Контроль качества:** Неотъемлемой частью цеха должны быть контрольно-измерительные приборы, а также лаборатория для контроля качества сырья, полуфабрикатов и готовой продукции [4].

6. **Соблюдение стандартов:** Цех должен соответствовать всем соответствующим стандартам и нормативам, касающимся производства композитных материалов и спортивного инвентаря [5].

Техническое обслуживание и ремонт

Комплекс технического обслуживания и ремонта для производства лыжного инвентаря из углеродного волокна включает несколько важных аспектов, учитывающих специфику материалов и технологии производства. Вот примерный комплекс технического обслуживания и ремонта:

1. Регулярное техническое обслуживание оборудования:
 - a. Плановые проверки и обслуживание оборудования, таких как формы для литья, прессов, станков для обработки поверхности и других специализированных машин.
 - b. Регулярная чистка и смазка механизмов.
 - c. Осмотр и замена изношенных деталей и комплектующих.
2. Контроль качества процесса производства:
 - a. Мониторинг производственных параметров (температура, давление, скорость) для обеспечения стабильности процесса и предотвращения дефектов в изготовленной продукции.
 - b. Проведение испытаний контроля качества готовой продукции и полуфабрикатов.
3. Техническое обслуживание форм и пресс-форм:

- a. Очистка и подготовка рабочих поверхностей форм для литья.
 - b. Регулировка и замена уплотнений, теплоизоляционных материалов.
 - c. Ремонт повреждений и изношенных частей форм.
4. Ремонт и восстановление изделий:
- a. Ремонт композитных конструкций лыж, включая замену поврежденных участков, устранение трещин, и обновление защитного покрытия.
 - b. Проведение реставрационных работ по восстановлению геометрии и характеристик готовых лыж.
5. Обучение персонала:
- a. Проведение тренингов и обучающих семинаров для операторов и технического персонала по правилам эксплуатации оборудования и проведению ремонтных работ.
 - b. Повышение квалификации специалистов по вопросам безопасности и качества производства [6].

Заключение

Интегрированная логистическая поддержка на производстве позволяет добиться:

- **Оптимизация производственных процессов:** Внедрение интегрированной логистической поддержки в производственный процесс лыжного инвентаря существенно оптимизирует все этапы цепочки поставок, начиная от закупки сырья и заканчивая поставкой готовой продукции. Это способствует повышению эффективности и снижению издержек.

- **Улучшение качества продукции:** Грамотное управление логистикой приводит к повышению качества лыжного инвентаря. Своевременное поступление необходимых компонентов, правильное их хранение и транспортировка способствуют созданию продукции высокого стандарта.

- **Реакция на изменения рынка:** Интегрированная логистическая система позволяет быстро реагировать на изменения на рынке. Это особенно важно в сфере спортивного инвентаря, где требования покупателей могут быстро меняться.

- **Устойчивость к непредвиденным ситуациям:** Разработка гибкой и устойчивой системы логистики позволяет компании легче

справляться с непредвиденными ситуациями, такими как изменения в поставках, климатические условия или другие факторы, влияющие на производственный процесс [7].

В целом, интегрированная логистическая поддержка играет ключевую роль в успешной деятельности предприятий, занимающихся производством лыжного инвентаря. Ее внедрение не только способствует улучшению эффективности и качества продукции, но и делает компанию более конкурентоспособной в динамичном рыночном окружении.

Список литературы:

1. Анализ логистической поддержки: теория и практика / А.И. Левин, А.Н. Петров, А.В. Петров, Д.Н. Бороздин — М.: ООО Издательский дом «ИнформБюро», 2014. — 260 с.
2. Компания | ЮМАТЕКС [Электронный ресурс] URL: <https://umatex.com/company/> (дата обращения: 10.12.2023).
3. Логистика промышленного предприятия: учебное пособие / П.П. Крылатков, Е.Ю. Кузнецова, Г.Г. Кожушко, Т.А. Минеева. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 176 с.
4. Производственная логистика: учебник для среднего профессионального образования / Б. А. Аникин, Р. В. Серышев, В. А. Волочиенко. — Москва: Издательство Юрайт, 2023. — 454 с. — (Профессиональное образование — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/520491> (дата обращения: 10.12.2023).
5. Леднев В.А., Солнцев И.В., Предпринимательство в индустрии спорта: направления, инновации и формы поддержки // Стратегические решения и риск-менеджмент – 2021. – 12(3) – с. 252–261.
6. ГОСТ Р 1.2–2014 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила разработки, утверждения, обновления и отмены. – Москва: Изд-во Стандартиформ, 2019. – 15 с.
7. Нелюб В.А., Технологии получения препрегов. // Все материалы. Энциклопедический справочник – 2013. – с. 12–17.
8. Миннибаева А.Р., Аверина Ю.М., Ветрова М.А., Калякина Г.Е. Официальный способ сбора первичных данных о предприятии // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 1 (197). С. 26–28.

УДК 004.42+65.011.56+005.932

Ренжина В.И., Свистун М.С., Цакаева Л.И., Заходякин Г.В.

Применение программ Anylogic, Anylogistix и Loginom для оптимизации управления запасами на производстве

Ренжина Валерия Игоревна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: valeriarenzhina@gmail.com;

Свистун Мария Сергеевна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: svistun.mary@gmail.com;

Цакаева Ламара Исламовна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: tsli1108@gmail.com;

Заходякин Глеб Викторович, старший преподаватель кафедры логистики и экономической информатики
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В данной статье рассматриваются актуальные вопросы и современные методики в области управления запасами на производстве с использованием программных инструментов AnyLogic, AnyLogistix и Loginom. Статья включает в себя обзор ключевых функций каждой из программ, а также их взаимодействие в контексте управления запасами.

Ключевые слова: AnyLogic, AnyLogistix, Loginom, управление запасами, оптимизация

THE USE OF ANYLOGIC, ANYLOGISTIX AND LOGINOM PROGRAMS TO OPTIMIZE INVENTORY MANAGEMENT IN PRODUCTION

Renzhina V.I., Svistun M.S., Tsakoeva L.I., Zakhodyakin G.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This article discusses current issues and modern techniques in the field of inventory management in production using AnyLogic, anyLogistix and Loginom software tools. The article includes an overview of the key functions of each of the programs, as well as their interaction in the context of inventory management.

Keywords: AnyLogic, anyLogistix, Loginom, inventory management, optimization

Введение

Управление запасами играет ключевую роль в эффективном функционировании производства и включает в себя ряд задач, таких как определение оптимальных уровней запасов, планирование заказов и поставок, прогнозирование спроса, управление запасами в различных складских зонах, а также анализ эффективности и оптимизация процессов управления запасами.

Основная цель управления запасами на производстве - обеспечить наличие необходимых материалов и компонентов для бесперебойного производства продукции, избегая при этом излишних запасов, которые могут привести к излишним затратам на хранение и устаревание товаров. Правильное управление запасами позволяет снизить риски дефицита материалов, улучшить операционную эффективность, повысить уровень обслуживания клиентов и улучшить финансовые показатели предприятия.

В последние годы с развитием информационных технологий и программного обеспечения появилось множество специализированных программ, которые помогают в оптимизации управления запасами на производстве. Некоторые из таких программ включают AnyLogic, AnyLogistix и Loginom. Они предлагают инструменты для моделирования, оптимизации и анализа данных, которые помогают предприятиям принимать

обоснованные решения в области управления запасами [1].

В данной статье мы рассмотрим значение оптимизации управления запасами на производстве и обзор программ AnyLogic, AnyLogistix и Loginom, которые могут быть использованы для достижения этой цели.

Значение оптимизации управления запасами

Оптимизация управления запасами имеет огромное значение для эффективного функционирования производства и достижения операционной эффективности. Вот несколько ключевых аспектов, которые подчеркивают значение оптимизации управления запасами:

1. **Снижение затрат:** Оптимальное управление запасами позволяет предприятиям снизить затраты на хранение, управление и обработку материалов. Избыточные запасы требуют дополнительных затрат на их хранение, страхование и риск устаревания. С другой стороны, недостаточные запасы могут привести к простоям производства, потере клиентов и дополнительным затратам на экспресс-доставку или приобретение материалов по более высокой цене. Оптимизация уровней запасов помогает сократить издержки и повысить финансовую эффективность предприятия.
2. **Улучшение обслуживания клиентов:** Оптимальное управление запасами позволяет

предприятиям обеспечить своевременную поставку продукции клиентам. Постоянное наличие необходимых запасов материалов и компонентов позволяет избежать задержек в производстве и удовлетворить потребности клиентов. Это помогает укрепить репутацию предприятия, улучшить уровень обслуживания [2].

Обзор программ AnyLogic, AnyLogistix и Loginom

1. **AnyLogic** - это мощная мультипарадигменная среда моделирования, которая обеспечивает широкий спектр возможностей для создания разнообразных моделей, включая модели систем дискретных событий, модели агентов и модели динамических систем. Программа позволяет моделировать и анализировать различные бизнес-процессы и системы, что делает ее удобным инструментом для принятия управленческих решений. Вот некоторые из основных возможностей Anylogic:

1.1. **Визуальное моделирование:** Anylogic предоставляет удобный графический интерфейс для создания моделей, который позволяет легко добавлять элементы модели, связи между ними и настраивать их свойства.

1.2. **Библиотека элементов моделирования:** Платформа поставляется с обширной библиотекой стандартных элементов моделирования, таких как очереди, процессы, сенсоры, агенты и другие, что упрощает создание моделей.

1.3. **Анализ и визуализация:** Anylogic предоставляет инструменты для анализа и визуализации результатов моделирования, включая различные графики, диаграммы и отчеты.

1.4. **Интеграция с Java:** Anylogic позволяет использовать Java для создания пользовательских моделей и компонентов, что делает его более гибким и расширяемым.

1.5. **Имитационное моделирование:** Anylogic поддерживает имитационное моделирование, что позволяет анализировать поведение системы в различных условиях и предсказывать ее производительность [3].

2. **AnyLogistix** - это инструмент для проектирования и оптимизации поставочных цепей и сетей логистики. Программа предоставляет возможность моделирования и анализа конкретных логистических систем, оптимизации запасов, управления спросом и предложением, а также оптимизации транспортных маршрутов.

Его функциональность включает в себя:

2.1. **Экспериментирование и оптимизация:** AnyLogic включает инструменты для проведения экспериментов и оптимизации, помогающие пользователям понять поведение модели и определить оптимальные решения. Пользователи могут определять различные сценарии, входные параметры и ограничения для проведения анализа чувствительности, сценарного анализа и оптимизации для улучшения процесса принятия решений.

2.2. **Интеграция с внешним программным обеспечением:** AnyLogic может быть интегрирован с другими программными инструментами и базами данных с помощью API и плагинов. Это позволяет пользователям импортировать данные, подключаться к внешним системам и экспортировать результаты моделирования в различных форматах.

2.3. **Масштабируемость и производительность:** AnyLogic предназначен для работы с крупномасштабными моделями и симуляциями, позволяя пользователям анализировать сложные системы и процессы. Он также предоставляет возможности параллельного выполнения и облачного развертывания для повышения производительности и масштабируемости [4].

3. **Loginom** - это платформа для создания и развертывания аналитических моделей, основанная на методах машинного обучения и анализе данных. Этот инструмент предоставляет возможность автоматизировать процессы анализа данных, создавать модели прогнозирования и классификации, а также визуализировать полученные результаты.

Ниже представлен более подробный функционал платформы Loginom:

3.1. **Управление данными:** Loginom предоставляет возможности для загрузки, хранения и обработки данных. Пользователи могут импортировать данные из различных источников, проводить их трансформацию и очистку, а также сохранять в нужном формате.

3.2. **Визуализация данных:** Платформа предоставляет инструменты для визуализации данных в виде графиков, диаграмм, отчетов и дашбордов. Пользователи могут создавать интерактивные визуализации для анализа данных и представления результатов.

3.3. **Аналитика данных:** Loginom предоставляет мощные возможности для анализа данных, включая статистические методы, машинное обучение,

предиктивную аналитику и другие алгоритмы. Пользователи могут проводить сложный анализ данных и получать ценные инсайты.

3.4. Облачный и локальный доступ: Пользователи могут использовать Loginom как в облаке, так и установить его на своих серверах для локального доступа [5].

Эти программы предоставляют различные инструменты для моделирования, оптимизации логистических процессов и анализа данных, что делает их полезными для бизнеса, научных и исследовательских целей.

Применение программ AnyLogic, AnyLogistix и Loginom в управлении запаса

В качестве примера успешного применения данных программ, можно привести доступные для общего доступа отчеты вендинговой компании и компании Русклимат. При помощи программного обеспечения Loginom данные компании смогли улучшить такие показатели, как централизованность моделей и данные, повышение доверия к данным и производительность работы [6-7].

Выводы

В целом, применение этих программ позволяет улучшить эффективность управления запасами, снизить издержки и улучшить обслуживание клиентов. Они также позволяют проводить анализ и прогнозирование спроса, оптимизировать запасы и улучшить общую эффективность операций управления запасами.

Таким образом, применение программ AnyLogic, AnyLogistix и Loginom в управлении запасами может значительно улучшить производственные процессы и уровень обслуживания.

Список литературы:

1. Эффективное управление запасами / Джон Шрайбфедер ; Пер. с англ. — 2-е изд. — М.: Альпина Бизнес Букс, 2006. — 304 с.
2. Управление запасами в цепях поставок / Стерлигова А. Н. Изд: НИЦ ИНФРА-М – 2024. 430 с.
3. AnyLogic simulation software [Электронный ресурс] URL: <https://www.anylogic.com/> (дата обращения 11.12.2023)
4. Обзор AnyLogistix [Электронный ресурс] URL: https://www.anylogistix.ru/?utm_source=site&utm_medium=link&utm_campaign=anylogic (дата обращения 11.12.2023)
5. LOW-CODE платформа для реализации аналитических процессов [Электронный ресурс] URL: <https://loginom.ru/> (дата обращения 11.12.2023)
6. Ценность Loginom для Русклимат [Электронный ресурс] URL: <https://loginom.ru/blog/rusklimat-interview> (дата обращения 11.12.2023)
7. Оптимизация ассортимента для вендинговой компании с помощью Loginom. Кейс Венда Групп [Электронный ресурс] URL: <https://loginom.ru/blog/ld21-venda> (дата обращения 11.12.2023)

УДК 332.1+334.02+631/635+636.03+637+63-057.2

Цакаева Л.И., Аверина Ю.М.

Проектирование сельскохозяйственного кластера чеченской республики

Цакаева Ламара Исламовна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: tsli1108@gmail.com;

Аверина Юлия Михайловна, к.т.н., доцент кафедры Логистики и экономической информатики, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В работе представлено обоснование проектирования новейшего сельскохозяйственного кластера, который является комплексом трех кластеров Животноводства, Растениеводства и Кормопроизводства. Отмечено, что в соответствии со «Стратегией социально-экономического развития Чеченской Республики до 2035 года» необходимо «Ускоренное экономическое развитие и реализация предпринимательского потенциала республики; интернационализация Чеченской Республики, которая предусматривает развитие связей с Ближним Востоком, создание торгово-промышленного хаба халяльной продукции (АПК)».

Ключевые слова: сельское хозяйство, кластер, Чеченская Республика, агропромышленный комплекс, животноводство, растениеводство, кормопроизводство.

DESIGN OF THE AGRICULTURE CLUSTER IN THE CHECHEN REPUBLIC

Tsakaeva L.I., Averina Y.M.

D. Mendeleev University Of Chemical Technology Of Russia, Moscow, Russia

Abstract: *The paper presents a justification for the design of the modern agriculture cluster, which is a complex of three clusters Animal husbandry, Horticulture and Forage production. It has been noted that in accordance with the «Strategy of socio-economic development of the Chechen Republic until 2035» is necessary «Accelerated economic development and realization of the entrepreneurial potential of the republic; internationalization of the Chechen Republic, which provides for the development of relations with the Middle East, creation of trade and industrial hub of halal products (IA)».*

Keywords: *agriculture, cluster, Chechen Republic, industrial agriculture, animal husbandry, horticulture, forage production.*

Сельскохозяйственный кластер Чеченской Республики

Обоснование выбора модели кластера

Сельскохозяйственный кластер «Тройственный кластер ЧР» включает в себя 3 взаимодействующих кластера: кластер животноводства, кластер растениеводства и кластер кормопроизводства.

Модель «Тройственного кластера ЧР» (ТКЧР) обладает следующими признаками:

- Распределение всех средних и мелких сельскохозяйственных производств на три кластера животноводства, растениеводства и кормопроизводства;
 - Ориентирование продаж, как на внутренний рынок республики, так и на экспорт в граничащие регионы и страны Ближнего Востока;
 - Объединение сельскохозяйственного кластера с социальным кластером, развитие городов и полная поддержка государства (льготы, пенсии, гранты, субсидии и т.д.);
 - Существование в условиях рыночной экономики.
- Рассмотрев и проанализировав существующие модели кластеров, такие как Северно-американская, Финская, Советская, Японская, Индийская и т.д., пришли к выводу, что ни одна из них не подходит по следующим причинам:
- Северно-американская модель не подходит ввиду высокой конкуренции между компаниями, поставщиками и т.д.;

- Финская модель не подходит, так как она ориентирована только на внутренний рынок, а не на рынок экспорта, тогда как мы хотим развить связи с Ближним Востоком;
- В Советской модели полное отсутствие рыночных отношений, нет независимости от государства и т.д.;
- Японская модель также ориентирована на одну компанию-лидер, но строгий иерархический подход, а также нечеткий анализ, который позволяет производствам принадлежать к разным кластерам, не подходит для нашей системы;
- Индийская модель не подходит из-за дешевой рабочей силы и полному несоответствию международным стандартам качества окружающей среды.

Ввиду всех вышеперечисленных причин предлагаем модель Сельскохозяйственного кластера ЧР «Тройственный кластер ЧР».[1]

Сельскохозяйственный кластер - это географически сосредоточенная группа предприятий и организаций, которые взаимодействуют и сотрудничают на основе синонимических отраслей сельского хозяйства и связанных с ними услуг и ресурсов. Признаки сельскохозяйственного кластера могут включать:

1. Географическая близость. Наш кластер расположен в одном регионе Чеченской Республике. [2]

2. Взаимозависимость. Наш кластер является объединением трех кластеров Животноводства, Растениеводства и Кормопроизводства.
3. Развитая инфраструктура. Сельскохозяйственные кластеры часто имеют хорошо развитую инфраструктуру в районе, что облегчает поток товаров и улучшает логистику.[3]
4. Наличие образовательных и научных учреждений. Для нашего кластера это развитие научных программ, выпускающих специалистов в данной области в республике.
5. Совместные инициативы. В нашем случае это скоординированная работа всех трех кластеров для облегчения работы. [4]
6. Взаимодействие с местными органами власти. Для нашего кластера это будет как финансовая и правовая поддержка Государства, так и поддержка самой республики.[5]

Первый кластер: Животноводческий кластер представляет собой группу предприятий и организаций, специализирующихся на разведении и уходе за животными, производстве и переработке животноводческой продукции. Вот некоторые признаки животноводческого кластера:

1. Наличие разнообразных животных. Животноводческий кластер Чечни включает различные виды животных, такие как крупный рогатый скот, овцы, птицы и другие виды скота. Разнообразие животных позволяет различным предприятиям специализироваться в определенных видах животноводства.[2]
2. Современные животноводческие хозяйства. Животноводческие кластеры обычно объединяют современные и эффективные животноводческие хозяйства, оснащенные современным оборудованием, инфраструктурой и технологиями. Один из признаков, который требует наибольшего финансового вливания.
3. Общий доступ к рынкам и ресурсам. Животноводческие кластеры позволяют предприятиям иметь общий доступ к рынкам сбыта и ресурсам.[3]
4. Обмен опытом и знаниями. Животноводческие кластеры обеспечивают платформу для обмена опытом и передачи знаний между участниками всех трех кластеров.
5. Взаимодействие с исследовательскими учреждениями. Животноводческие кластеры могут сотрудничать с научными и исследовательскими учреждениями для получения передовых знаний в области животноводства, ветеринарии, генетики и других соответствующих областей. [4]

Второй кластер: Растениеводческий кластер представляет собой группу предприятий и организаций, специализирующихся на выращивании растений и производстве сельскохозяйственных культур. Вот некоторые признаки растениеводческого кластера:

1. Разнообразие сельскохозяйственных культур. Растениеводческий кластер может включать различные

виды сельскохозяйственных культур, такие как зерновые, овощи, фрукты, цветы и т. д.[2]

2. Современные сельскохозяйственные хозяйства. Растениеводческие кластеры обычно объединяют современные и эффективные сельскохозяйственные хозяйства, оснащенные современным оборудованием, технологиями и системами орошения.
3. Общий доступ к рынкам и ресурсам. Растениеводческие кластеры предоставляют возможность предприятиям иметь общий доступ к рынкам сбыта и ресурсам.[3]
4. Обмен опытом и знаниями. Растениеводческие кластеры способствуют обмену опытом и передаче знаний между участниками всех трех кластеров.

Третий кластер: Кормопроизводческий кластер представляет собой группу предприятий и организаций, специализирующихся на производстве кормов для животноводства. Вот некоторые признаки кормопроизводческого кластера:

1. Выращивание кормовых растений: Кормопроизводческий кластер фокусируется на выращивании различных кормовых растений, таких как кукуруза, ячмень, соя, клевер, люцерна и другие. Эти растения представляют собой основу для производства кормовых смесей для животных.[2]
2. Семенная промышленность: Кормопроизводческий кластер может включать в себя предприятия, специализирующиеся на разведении и производстве кормовых семян.
3. Технологии и агротехника: Кормопроизводческие кластеры широко используют современные технологии и агротехнику для улучшения качества и урожайности кормовых культур.[6, 9]
4. Сотрудничество с животноводческими предприятиями: Для нашего кластера это совместная работа с животноводческим кластером.
5. Качество и безопасность: Кормопроизводческий кластер уделяет особое внимание контролю качества и безопасности производимых кормовых продуктов.[5]

В «Стратегии социально-экономического развития Чеченской Республики до 2035 года» (разработана на основании Закона Чеченской Республики от 05.07.2018 г. №38-РЗ «О прогнозировании и планировании социально-экономического развития Чеченской Республики») отмечено, что необходимо «Ускоренное экономическое развитие и реализация предпринимательского потенциала республики; интернационализация Чеченской Республики, которая предусматривает развитие связей с Ближним Востоком, создание торгово-промышленного хаба халяльной продукции (АПК).». Идея создания и развития Сельскохозяйственного кластера Чеченской республики «Тройственный кластер ЧР» основана на данной стратегии.[1]

Цель и показатели регионального проекта (экспорта продукции АПК)[1]:

№п /п	Наименование показателя	Ед. изм.	Период, год									
			2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	
1.	Объем экспорта продукции АПК	млн	3,4	4,7	3,4	3,4	3,8	4,4	5,2	5,3	5,5	
<i>продолжение</i>												
1.	Объем экспорта продукции АПК	млн	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	
			5,75	5,9	6,1	6,3	6,5	6,75	6,9	7,15	7,35	

Создание сельскохозяйственного кластера «Тройственный кластер ЧР»

Создание сельскохозяйственного кластера включает ряд основных шагов:

1. Изучение потенциала региона. Оценить аграрный потенциал и ресурсы ЧР. Изучить факторы, такие как доступность земли, климатические условия, водные ресурсы, инфраструктура и наличие квалифицированной рабочей силы. Выяснить, какие сельскохозяйственные культуры и виды животноводства наиболее подходят для ЧР.[7]

2. Формирование партнерских отношений. Установить контакты с заинтересованными сторонами, такими как сельскохозяйственные предприятия, производители сельскохозяйственной техники, научно-исследовательские учреждения и финансовые институты. Сотрудничество и партнерские отношения могут помочь обменяться опытом, ресурсами и экспертизой.

Для нашего кластера это образование связей между тремя кластерами животноводства, растениеводства и кормопроизводства.

3. Разработка стратегии. Определить цели и задачи создаваемого кластера. Определить основные преимущества и конкурентные преимущества нашего тройственного кластера. Разработать долгосрочную стратегию развития, которая будет ориентирована на рост производства, улучшение качества продукции и обеспечение устойчивости кластера.

4. Создание инфраструктуры. Обеспечить необходимую инфраструктуру для сельскохозяйственного кластера, такую как дороги, электроснабжение, системы водоснабжения и системы обработки сточных вод. Это поможет облегчить логистику и снизить затраты на производство.[8]

5. Обмен ресурсами и знаниями. Нужно стимулировать обмен ресурсами и знаниями между участниками кластера. Поддерживать создание сетей, организовывать семинары, тренинги и форумы для обмена опытом и передачи лучших практик.

6. Государственная поддержка. Изучить возможности получения государственной поддержки для создания и развития сельскохозяйственного кластера. Поддерживать диалог с регулирующими органами и администрациями для получения субсидий, налоговых льгот и других форм поддержки.

7. Маркетинг и продажи. Разработать эффективную маркетинговую стратегию для продвижения продукции нашего кластера на рынок. Исследовать

потенциальные рынки сбыта, стратегии ценообразования и способы достижения конечных потребителей.

8. Мониторинг и оценка. Установить систему мониторинга и оценки результатов нашего тройственного кластера.[7]

Вывод

Изучив и проанализировав, всю вышеперечисленную информацию, единственным логическим решением будет создать тройственный сельскохозяйственный кластер, который объединяет в себе три взаимодействующих кластера Животноводства, Растениеводства и Кормопроизводства. Тем самым, мы сможем более качественно подойти к модернизации сельского хозяйства в Чеченской Республике и выполнить одну из главных задач Стратегии социально-экономического развития ЧР до 2035 года.

Список литературы

1. Об утверждении «Стратегии социально-экономического развития Чеченской Республики до 2035 года» от 04 марта 2021. Электронный ресурс [<https://docs.cntd.ru/document/574660525>]. Дата обращения: 15.11.23
2. Елизарова Т.Г., Мельник Г.П. Формирование и развитие агропромышленных кластеров: учебное пособие.
3. Миронов В.Л., Железников Д.Б. Кластерный анализ в управлении региональным развитием и агропромышленными комплексами.
4. Фадеева З.К. Сельскохозяйственные кластеры в региональном развитии.
5. Миронов В.Л. Формирование и развитие агропромышленных кластеров в России.
6. Ижбергин Н.А., Симагин В.П. Методические аспекты создания агропромышленных кластеров в регионе.
7. Кравченко Е.А. Формирование и развитие конкурентоспособности агропромышленных кластеров.
8. Мешалкин В.П. Основы интенсификации и ресурсоэнергоэффективности химико-технологических систем. – Смоленск: ООО «Принт-экспресс», 2021. – 442 с.
9. Миннибаева А.Р., Аверина Ю.М., Ветрова М.А., Калякина Г.Е. Официальный способ сбора первичных данных о предприятии // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 1 (197). С. 26-28.

УДК 665.733.5+658.8.011.1+658.5+658.8

Цакаева Л.И., Аверина Ю.М.

Разработка новых азиатских каналов распределения нефтепродуктов МНПЗ в рамках «БИЗНЕС-ФОРУМ "С.Т.А.Р.Т.-2023"»

Цакаева Ламара Исламовна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: tsli1108@gmail.com;

Аверина Юлия Михайловна, к.т.н., заведующая кафедрой логистики и экономической информатики
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Разработан план создания новых азиатских каналов распределения нефтепродуктов МНПЗ. Описаны качественные, количественные параметры проекта, приведены конструкционные требования, был создан календарный план воплощения проекта, а также, проанализирована ситуация на рынке нефтепродуктов.

Ключевые слова: нефтепродукты, каналы распределения, логистика, МНПЗ.

DEVELOPMENT OF NEW ASIAN CHANNELS FOR DISTRIBUTION OF OIL PRODUCTS OF THE MOR WITHIN THE FRAMEWORK OF «BUSINESS FORUM "S.T.A.R.T.-2023"»

Tsakaeva L.I., Averina Y.M.

D. Mendeleev University Of Chemical Technology Of Russia, Moscow, Russia

A plan has been developed for the establishment of new Asian distribution channels for petroleum products of MOR. The qualitative and quantitative parameters of the project are described, the design requirements are given, a calendar plan for the implementation of the project was created, and the situation in the oil products market is analyzed.

Keywords: oil products, distribution channels, logistics, MOR.

Целью выполнения проекта является разработка новых азиатских каналов распределения нефтепродуктов МНПЗ, которые позволят продолжить экспорт товара. В связи со сложившейся геополитической ситуацией европейские каналы распределения для России закрыты, поэтому появляется необходимость в нахождении новых каналов во избежание убытка компании.

Задачами по проекту в рамках договора по программе «УМНИК» являются:

- Исследование азиатского рынка нефтепродуктов;
- Разработка каналов распределения;
- Апробация разработанных каналов распределения;
- Результат проекта маркетинговый анализ азиатского рынка, карта маршрута, список необходимых сервисных компаний, которые доставят товар потребителю.

Назначение научно-технического продукта

Потребителями будут АЗС азиатских стран, а также компании, которым необходимы продукты нефтепереработки.

Научная новизна предлагаемых в проекте решений

Разработка новых каналов распределения нефтепродуктов - это важная проблема для нефтяных компаний, так как это помогает им достичь более широкой аудитории и повысить продажи. Однако, несмотря на большое количество исследований в области маркетинга и продажи нефтепродуктов, научная новизна в разработке каналов распределения нефтепродуктов в настоящее время ограничена.

Одним из возможных направлений научных исследований является исследование эффективности

использования цифровых технологий и новых форматов продаж при распределении нефтепродуктов. Например, компании могут использовать электронные документы для обмена информацией с клиентами и партнерами, создавать виртуальные экспозиции и интернет-магазины, а также использовать другие онлайн-платформы для продажи нефтепродуктов.

Также, научная новизна может заключаться в разработке инновационных инструментов анализа данных для принятия решений в области распределения нефтепродуктов. Например, это может быть разработка системы управления логистическими процессами, которая позволит быстро и точно анализировать информацию о поставках и потребности в нефтепродуктах.[1]

Обоснование необходимости проведения НИР

В начале 2022 года мир столкнулся с острым геополитическим кризисом, который может привести к перебоям с поставками нефти и шокам мирового предложения. На фоне санкционного давления в отношении РФ традиционные каналы реализации сырья оказались ограничены. Несмотря на отсутствие прямых ограничений по закупке нефти и нефтепродуктов со стороны Европы, контрагенты стараются избегать связей с поставками российского сырья, опасаясь вторичных санкций. Дополнительное давление на предложение нефти оказывали отставание добычи ОПЕК+ от целевых объемов, а также авария на новороссийском терминале КТК. При этом спрос на углеводороды вырос вслед за восстановлением мировой экономики, достигнув уровня начала 2019 г. Однако дальнейший рост, вероятно, будет прерван надвигающейся рецессией, вызванной эскалацией геополитических конфликтов.

Начали разрываться логистические цепочки, поэтому России нужно искать новых потребителей. Такими потребителями могут стать азиатские компании.[2]

Основные технические параметры, определяющие количественные, качественные и стоимостные характеристики продукции

Качественные параметры:

1. Эффективность. Один из основных качественных параметров, который определяет уровень производительности канала распределения. Она характеризуется способностью канала распределения доставлять продукцию потребителям в заданные сроки по заданным адресам.

2. Надежность. Каналы распределения нефтепродуктов должны быть надежными и гарантировать доставку продукции в сохранности, без повреждения или утраты.

3. Конкурентоспособность. Каналы распределения нефтепродуктов должны быть конкурентоспособными и позволять компании держать цены на продукцию на конкурентоспособном уровне.

4. Гибкость. Каналы распределения нефтепродуктов должны быть гибкими и способными адаптироваться к изменениям на рынке.

5. Поддержка клиентов. Каналы распределения нефтепродуктов должны обеспечивать эффективную поддержку клиентов и способны оперативно решать возникающие проблемы.

Количественные параметры:

1. Пропускная способность. Это количество продукции, которое может быть обработано и доставлено к конечному потребителю за единицу времени.

2. Стоимость. Разработка канала распределения нефтепродуктов имеет свойственную себе стоимость. Важно соблюдать баланс между стоимостью разработки и возможностью получить прибыль с помощью нового канала распределения.

3. Эффективность использования ресурсов. Данный параметр означает, каким образом ресурсы используются для создания и ликвидации канала распределения нефтепродуктов. Важно использовать ресурсы наиболее эффективным образом, чтобы получить максимальную прибыль и минимизировать затраты.

4. Производительность. Производительность канала распределения определяется количеством произведенной продукции по сравнению с заданными целями.[3]

Конструктивные требования

Разработка азиатского канала распределения нефтепродуктов включает следующие стадии технологического процесса:

1. Анализ рынка. Необходимо проанализировать рынок и определить целевую аудиторию для будущего канала распределения. Это позволит установить потребности и предпочтения потенциальных клиентов и определить оптимальный транспортный маршрут для доставки продукции.

2. Исследование конкурентов. На этой стадии необходимо проанализировать конкурентов на рынке, выявить особенности их каналов распределения и оценить их техническую оснащенность и эффективность. Это поможет выработать стратегию, лучше приспособленную к текущей конкурентной ситуации.

3. Проектирование. На этой стадии нужно разработать концепцию будущего канала распределения, которая будет определять основные этапы его создания. Важно определить используемые технологии, выбрать поставщиков и определить структуру канала распределения. Первоначальный вариант концепции выглядит следующим образом:

Концепция азиатского канала распределения нефтепродуктов из МНПЗ (масло-нефтеперерабатывающего завода) может включать следующие составляющие:

a. Масштабирование производства: Увеличение производственных мощностей МНПЗ с целью удовлетворения растущего спроса на нефтепродукты в регионе Азии. Это может быть осуществлено путем модернизации существующих установок и строительства новых.

b. Логистическая инфраструктура: Создание эффективной логистической инфраструктуры, включающей транспортные сети и складские помещения, для обеспечения эффективного перемещения нефтепродуктов от МНПЗ к конечным потребителям.

c. Морские перевозки: Организация морских перевозок для доставки нефтепродуктов из МНПЗ в различные порты Азии, используя специализированные нефтеносные танкеры. Будет необходимо определить оптимальные маршруты и порты для доставки продуктов, учитывая географию, доступность портов и запросы клиентов.

d. Региональные центры распределения: Создание региональных центров распределения, которые будут служить как точки консолидации и перевалки для нефтепродуктов на протяжении продольного развития. Эти центры могут быть размещены в стратегических локациях, где есть спрос на нефтепродукты и удобный доступ к различным регионам.

e. Дистрибуция к местным клиентам: Установление связей с местными дистрибьюторами и клиентами для обеспечения продажи и распространения нефтепродуктов на местном уровне. Это может включать заключение долгосрочных контрактов и партнерств с местными компаниями, чтобы гарантировать стабильный спрос и доставку продуктов.

f. Учет экологических и регуляторных факторов: Учитывать международные и местные нормы и требования в области безопасности, окружающей среды и устойчивости при проектировании и выполнении операций по распределению нефтепродуктов.

g. Технологический прогресс: Использование передовых технологий и

автоматизации для оптимизации процессов, повышения эффективности и контроля операций.

4. Разработка и прототипирование. На этой стадии создается первоначальный прототип канала распределения для тестирования его функциональности и эффективности. В этом случае вся система будет протестирована, чтобы увидеть, насколько все процессы работают надлежащим образом.

Частичный первоначальный прототип представляет собой следующее: Оптимальный транспортный маршрут может включать несколько этапов:

Этап 1: Доставка автобензина из ЛПДС "Володарская" до морского терминала: - Грузовиком доставить автобензин от ЛПДС до ближайшего морского порта, например, до порта Владивосток или порта Находка в России.

Этап 2: Морская перевозка: - Организовать морскую перевозку автобензина с использованием специализированного танкера или баржи.

- Маршрут может включать прохождение Тихого океана вдоль восточного побережья Азии.

Этап 3: Доставка до Binhai LNG: - По прибытии в порт Binhai в Китае, автобензин будет разгружен с корабля.

- Затем, средствами внутреннего транспорта, автобензин будет доставлен до Binhai LNG.

5. Тестирование и отладка. На этой стадии тестируется работа прототипа на практике, чтобы убедиться в его эффективности и надежности. Если обнаружены ошибки, их необходимо устранять. Кроме того, необходимо осуществлять мониторинг канала распределения и вносить изменения, чтобы улучшить его функциональность.

6. Запуск и мониторинг. После завершения тестирования и отладки канал распределения готов к запуску. На этой стадии необходимо произвести все необходимые настройки для стабильной работы канала распределения и осуществлять его мониторинг с целью отслеживания эффективности и корректировки стратегии в зависимости от изменения рыночной ситуации.[4]

Календарный план проекта в рамках договора по программе «УМНИК»

Первый этап:

1. Анализ азиатского рынка нефтепродуктов
2. Разработка варианта внедрения наших товаров в азиатский рынок
3. Разработка примерного варианта маршрута канала распределения
4. Подбор возможных компаний перевозчиков

Второй этап:

1. Создание прототипов нового канала распределения
2. Проведение тестовой работы для выявления недостатков
3. Выбор лучшего прототипа из созданных и утверждение данного канала для апробации
4. Апробация созданного канала распределения

Объем внебюджетных инвестиций, собственных средств и иных источников, источники средств и формы их получения

Главные средства будут вложены "Газпромнефть" в рамках «Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года»

Имеющиеся аналоги

Полных аналогов еще нет, так как данная геополитическая ситуация возникла лишь в начале 2022 года. Все проекты подобного характера находятся только в начальной стадии разработки. Многие еще лишь на стадии маркетингового анализа азиатского рынка продажи нефтепродуктов. Поэтому тяжело говорить об аналогах, когда публика еще даже не видела никаких набросков от других компаний.

Однако одной из возможных проблем может оказаться отказ от использования технологий 4.0. К сожалению, многие заграничные IT-технологии более не действительны в России, следовательно, компаниям придется сначала создать аналоги таких технологий, чтобы иметь возможность их использовать для создания новых каналов распределения. Не у всех компаний есть желание и возможности создавать собственные технологии, соответственно, они пойдут путем отказа от технологий 4.0 для создания новых каналов. Еще одним важным недостатком может оказаться негативное влияние на экологию. Так как решение требуется быстро, то могут пренебречь экологической составляющей.[5]

План коммерциализации проекта

Создание предложения.

Поиск маркетинговых компаний, способных прорекламировать новые созданные азиатские каналы распределения.

Продажа готового продукта.

Список литературы

1. Электронный ресурс [https://mnpz.gazprom-neft.ru/production/oil-refining-and-petroleum-production/] Дата обращения 06.12.23
2. Цакаева Л.И. Выпускная квалификационная работа на тему «Разработка организационно-функциональной структуры «зелёной» цепи поставок высококачественных бензинов на нефтеперерабатывающем предприятии». Москва – 2022. – 132с.
3. Мешалкин В.П. Ресурсоэнергоэффективные методы энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств: основы теории и наилучшие практические результаты. – М. – Генуа: Химия, 2009. – 393 с.
4. Мешалкин В.П. Основы интенсификации и ресурсоэнергоэффективности химико-технологических систем. – Смоленск: ООО «Принт-экспресс», 2021. – 442 с.
5. Обзор рынка нефти. Инвестиции и рынки капитала. IV кв. 2021г. Прогноз цен на нефть// Сайт kpmg.ru Февраль 2022г. (https://assets.kpmg/content/dam/kpmg/ru/pdf/2022/02/ru-ru-oil-market-review-4q-2021.pdf) Дата обращения 11.12.23

УДК 001.895+332.1+334.02+338.2+631/635+636.03

Ренжина В.И., Свистун М.С., Цакаева Л.И., Лебедев М.Д., Аверина Ю.М.

Стратегическое инновационное развитие чеченской республики на основе создания сельскохозяйственного кластера

Ренжина Валерия Игоревна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: valeriarenzhina@gmail.com;

Свистун Мария Сергеевна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: svistun.mary@gmail.com;

Цакаева Ламара Исламовна, студентка 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: tsli1108@gmail.com;

Лебедев Михаил Дмитриевич, студент 2 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: mixastik2011@mail.ru;

Аверина Юлия Михайловна, к.т.н., заведующая кафедры логистики и экономической информатики Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Аннотация: Статья направлена на исследование потенциала инновационного развития Чеченской Республики и выработку стратегии, способствующей стимулированию экономического роста, улучшению условий жизни населения и укреплению социальной стабильности в регионе. Были рассмотрены основные аспекты инновационного развития, а также предложены конкретные меры и рекомендации для успешной реализации стратегии инновационного развития Чеченской Республики.

Ключевые слова: инновация, Чеченская Республика, сельскохозяйственный кластер, цифровизация.

STRATEGIC INNOVATIVE DEVELOPMENT OF THE CHECHEN REPUBLIC BASED ON THE ESTABLISHMENT OF AN AGRICULTURAL CLUSTER

Renzhina V.I., Svistun M.S., Tsakaeva L.I., Lebedev M.D., Averina U.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Abstract: The article is aimed at studying the potential of innovative development of the Chechen Republic and developing a strategy that contributes to stimulating economic growth, improving living conditions of the population and strengthening social stability in the region. The main aspects of innovative development were considered, as well as specific measures and recommendations for the successful implementation of the strategy of innovative development of the Chechen Republic were proposed.

Keywords: innovation, Chechen Republic, agricultural cluster, digitalization.

Введение

Чеченская Республика — субъект Российской Федерации, республика в её составе (рисунок 1). Чеченская Республика, как часть Российской Федерации, сталкивается с множеством социально-экономических вызовов и проблем. В свете этого стратегическое инновационное развитие Чеченской Республики приобретает особую важность для устойчивого роста региона.

За последние десять лет Чеченская Республика достигла существенных успехов в экономической и социальной сферах, что подтверждают показатели, отражающие экономический рост, повышение качества жизни и развитие инфраструктуры [1].

Стремительный экономический рост за последнее десятилетие подтверждается, например, ростом ВРП в среднем на 15% в год в текущих ценах, снижением безработицы более чем в четыре раза (с 66,9 % в 2006 году до 14% в 2017 году), почти двукратным ростом доходов на душу населения (с 12 до 22 тыс. руб.), трехкратным ростом выпуска продукции АПК (с 8,6 млрд руб. в 2008 году до 26,0 млрд руб. в 2017 году), пятикратным увеличением

числа туристов, посещающих Чеченскую Республику (с 30 до 150 тыс. человек) [2].

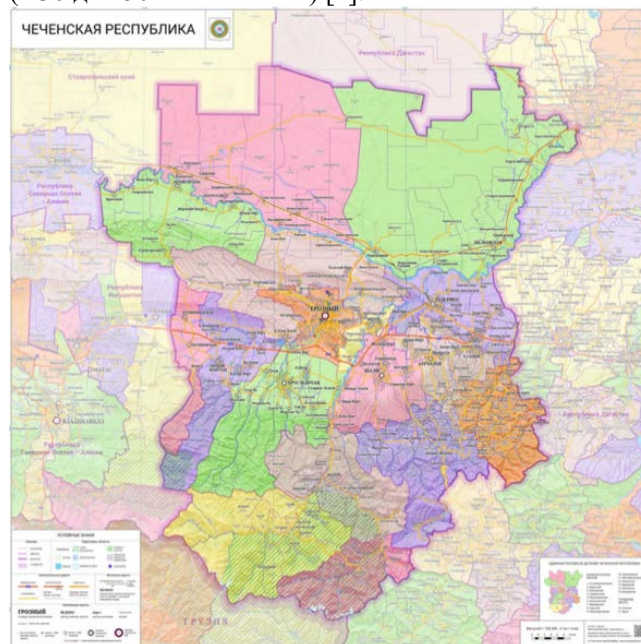


Рисунок 1 - географическая карта Чеченской Республики

Данная работа направлена на исследование потенциала инновационного развития Чеченской Республики и выработку стратегии, способствующей стимулированию экономического роста, улучшению условий жизни населения и укреплению социальной стабильности в регионе.

В рамках данной работы будут рассмотрены основные аспекты инновационного развития, а также предложены конкретные меры и рекомендации для успешной реализации стратегии инновационного развития Чеченской Республики.

Стратегическая цель Чеченской Республики — построение экономически устойчивого и технологически прогрессивного региона.

В соответствии с распоряжением правительства Чеченской Республики от 4 марта 2021 года № 62-р «Об утверждении Стратегии социально-экономического развития Чеченской Республики до 2035 года» были рассмотрены следующие аспекты стратегического развития в данном проекте:

Ускоренное экономическое развитие Чеченской Республики

1. Реализация предпринимательского потенциала

На основании распоряжения от 22 февраля 2017 г №50-р «Об Утверждении плана мероприятий («дорожной карты») по внедрению в Чеченской Республике целевой модели по направлению «Поддержка малого и среднего предпринимательства» развитие малого и среднего бизнеса предусматривает возможности, связанные с развитием приоритетных секторов на базе конкурентных преимуществ региона (АПК и ветеринария, туризм, транспорт, ИТсектор) [3].

План мероприятий для ускоренного экономического развития и реализации предпринимательского потенциала:

1. Инфраструктурное развитие.
 2. Образование и поддержка предпринимателей.
 3. Привлечение инвестиций.
 4. Развитие инноваций и технологий.
 5. Повышение доли занятых в малом и среднем бизнесе при увеличении оборота и росте удельного веса инновационных товаров, работ, услуг.
2. *Улучшения городской инфраструктуры крупных городов Чеченской Республики*

С целью ускорения развития Чеченской Республики целесообразно также развивать такие крупные города, как Грозный, Аргун, Шали и др.

Основными проблемами городской инфраструктуры крупных городов Чеченской Республики являются:

- Нехватка в местном бюджете средств на капитальный ремонт и содержание автомобильных дорог, а также выделения территорий для парковки.
- Износ сетей электроснабжения, газоснабжения, водоснабжения, водоотведения привел к нестабильному

обеспечению жилых пунктов коммунальными услугами.

- Низкий уровень благоустройства придомовых и общественных территорий, а также строительства новых жилых комплексов.[4]

3. *Интернационализация Чеченской Республики*
Развитие связей между Чеченской Республикой и ближайшими странами предусматривает создание торгово-промышленного хаба халяльной продукции (АПК) и финансового хаба с созданием проектов в России, путем привлечения зарубежных инвестиций для развития ключевых секторов и инфраструктуры.

В настоящее время наблюдается тенденция развития сотрудничества между Российской Федерацией и Объединенными Арабскими Эмиратами, что позволяет задуматься над созданием связей между сельскохозяйственным кластером ЧСХК АПК и ОАЭ. Данное решение позволит усилить связи между странами и покрыть необходимость в халяльной продукции у ОАЭ и уровень продаж в Чеченской Республике [5].

4. Новый уровень образования Чеченской Республики

Планируется вывести образование на новый уровень, благодаря реализации следующих действий:

- Целевое обучение
 - Открытие филиалов ведущих вузов России в Чеченской Республике
 - Инфраструктурное развитие в сфере образования[6]
5. *Развитие логистических цепей в Чеченской Республике*

В данный момент существует проблема в транспортном сообщении между населенными пунктами Чеченской Республики. Необходимо добавить рейсовое сообщение между городами. Также можно обеспечить комфортную и современную транспортно-логистическую среду для населения и бизнеса, обслуживание внутрироссийских и международных транзитных потоков.[7]

Сельскохозяйственный кластер «Тройственный кластер ЧР»

СХК «ТКЧР» включает в себя 3 взаимодействующих кластера:

1. Животноводческий кластер представляет собой группу предприятий и организаций, специализирующихся на разведении и уходе за животными, производстве и переработке животноводческой продукции.
2. Растениеводческий кластер представляет собой группу предприятий и организаций, специализирующихся на выращивании растений и производстве сельскохозяйственных культур.
3. Кормопроизводческий кластер представляет собой группу предприятий и организаций, специализирующихся на производстве кормов для животноводства.

Создание сельскохозяйственного кластера включает ряд основных шагов: Изучение потенциала региона; Формирование партнерских отношений; Разработка стратегии; Создание инфраструктуры; Обмен ресурсами и знаниями; Государственная поддержка; Маркетинг и продажи; Мониторинг и оценка.[2]

Развитие цифровизации в Чеченской республике

Целью цифровой трансформации отраслей экономики, социальной сферы и государственного управления Чеченской Республики является достижение высокой степени цифровой зрелости основных отраслей экономики, социальной сферы и государственного управления для оказания качественных государственных услуг населению и бизнесу, формирования качественной и безопасной среды для жизни и развития, обеспечения доступности и качества образования, здравоохранения и социальной поддержки. Для повышения цифровой грамотности государством принято решение об увеличении осведомления населения о существовании цифровой экономики, и обучение детей со школьного возраста взаимодействия с ней, что позволит увеличить количество компетентных кадров для взаимодействия в цифровой экосистеме. В общем понимании, цифровизация в сельском хозяйстве (АПК) включает в себя внедрение современных информационных и коммуникационных технологий для повышения эффективности производства, улучшения управления ресурсами, оптимизации бизнес-процессов и обеспечения устойчивого развития сельского хозяйства.[8, 9]

Заключение

В ходе исследования стратегического инновационного развития Чеченской Республики было выявлено, что регион обладает значительным потенциалом для внедрения инноваций и развития новых отраслей экономики. Успешная реализация стратегии инновационного развития требует комплексного подхода, включающего в себя создание благоприятной инвестиционной среды, поддержку малого и среднего бизнеса, развитие образования и науки, а также укрепление институциональных механизмов поддержки инноваций.

Основные направления развития, такие как информационные технологии, сельское хозяйство, туризм и производство, имеют потенциал для инновационного подхода и могут стать двигателями экономического роста. Важно также обратить внимание на социальные аспекты инновационного развития, включая доступность знаний и образования,

а также участие местного населения в процессе развития.

Список литературы:

1. Электронный ресурс [https://ru.wikipedia.org/wiki/Чечня] Дата обращения: 10.11.23
2. Об утверждении «Стратегии социально-экономического развития Чеченской Республики до 2035 года» от 04 марта 2021. Электронный ресурс [https://docs.cntd.ru/document/574660525]. Дата обращения: 15.11.23
3. Об утверждении Плана мероприятий ("дорожной карты") по внедрению в Чеченской Республике целевой модели по направлению "Поддержка малого и среднего предпринимательства" от 22 февраля 2017. Электронный ресурс [https://docs.cntd.ru/document/445094674]. Дата обращения: 15.11.23
4. Постановление Правительства Чеченской Республики от 28.07.2023 № 190. Официальное опубликование правовых актов. Электронный ресурс [http://publication.pravo.gov.ru/document/2000202307310002]. Дата обращения: 17.11.23
5. Росаккредитация подписала меморандум о сотрудничестве в сфере Халяль с Министерством промышленности и передовых технологий ОАЭ. Электронный ресурс [https://fsa.gov.ru/press-center/news/20091/]. Дата обращения: 20.11.23
6. Об утверждении государственной программы Чеченской Республики "Развитие образования Чеченской Республики" от 17 августа 2020. Электронный ресурс [https://docs.cntd.ru/document/570919824]. Дата обращения: 23.11.23
7. О внесении изменений в распоряжение Правительства Чеченской Республики от 20 августа 2021 года № 297-р. Электронный ресурс [https://chechnya.gov.ru/wp-content/uploads/documents/317-r-5.pdf]. Дата обращения: 27.11.23
8. Электронный ресурс Ассоциация Российских Банков: Агрпредприятия Чеченской Республики развивают бизнес на платформе Своё Фермерство [Ссылка на сайт] Дата обращения 02.12.23
9. Миннибаева А.Р., Аверина Ю.М., Ветрова М.А., Калякина Г.Е. Официальный способ сбора первичных данных о предприятии // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 1 (197). С. 26-28.

УДК 504.38; 159.922.25; 332.362

Верхососова А.И., Безроднов И.А., Аверина Ю.М.

Сценарии развития антропогенных выбросов углекислого газа в атмосферу

Верхососова Анастасия Игоревна – студентка; verkhososova@gmail.com.

Безроднов Игорь Андреевич – аспирант; ibez.official@gmail.com.

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., заведующая кафедрой; averina.i.m@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрена проблема выбросов углекислого газа в атмосферу в виду антропогенного влияния. Описана действующая климатическая ситуация в мире. Выявлены источники углекислого газа, а также сценарии изменения климата в результате роста количества выбросов двуокиси углерода в атмосферу и его последствия.

Ключевые слова: парниковые газы, углекислый газ, сценарии антропогенных выбросов, источники углекислого газа.

Scenarios for the development of anthropogenic carbon dioxide emissions into the atmosphere

Verkhososova A.I., Bezrodnov I.A., Averina J.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the problem of carbon dioxide emissions into the atmosphere due to anthropogenic influence. The current climate situation in the world is described. The sources of carbon dioxide have been identified, as well as scenarios of climate change as a result of an increase in the amount of carbon dioxide emissions into the atmosphere and its consequences

Key words: greenhouse gases, carbon dioxide, scenarios of anthropogenic emissions, sources of carbon dioxide.

Введение

На данный момент одной из самых главных проблем человечества является загрязнение атмосферного воздуха вредными газами. Уровень выбросов углекислого газа в атмосферу растет с каждым годом и сейчас достиг рекордного уровня. Самый масштабный всплеск уровня выбросов CO₂ зафиксирован в Бразилии, вследствие увеличения использования газовых электростанций, а также роста потребления, преимущественно нефти, в транспортном секторе. Россия в этом списке занимает далеко не последнее место, за 2021 год рост выбросов оксида углерода увеличился за счет рекордного спроса на газ, особенно в энергетическом и промышленном секторах. Только в одной России уровень выбросов поднялся практически на такую же величину, что и во всем ЕС, где больше половины увеличения уровня выбросов CO₂ приходится на долю Германии, Франции, Италии и Нидерландов. Рост содержания углекислого газа в атмосфере приводит к глобальным изменениям мирового климата за счёт усиления парникового эффекта [1,2].

Парниковым эффектом принято считать повышение температуры поверхности планеты из-за скопления парниковых газов в нижних слоях атмосферы. Эти газы непрозрачны для теплового излучения, но прозрачны для видимого света, поэтому солнечный свет легко проникает через атмосферу и нагревает земную поверхность, а вот тепловое излучение нагретой поверхности планеты поглощается парниковыми газами, отчего атмосфера и нагревается. Умеренная концентрация таких газов необходима для полноценного функционирования планеты, их отсутствие привело бы к значительно низкой температуре, при которой ни одно растение не

смогло бы выжить. Однако с развитием цивилизации растут и выбросы парниковых газов, что приводит к нагреву поверхности Земли сверх меры [1].

Усиление парникового эффекта, в первую очередь, грозит повышением уровня Мирового океана за счет таяния материковых ледников и морских льдов, теплового расширения океана. Это может привести к ряду мощнейших природных катастроф и катаклизмов, таких как затопление большей части территорий суши. Изменения климата остро повлияют на здоровье населения, приведут к голоду и распространению респираторных заболеваний. Чтобы не допустить подобной катастрофы необходимо свести количество выбросов парниковых газов, в частности CO₂, до минимума [2].

Основная часть

Мировым сообществом проблема антропогенного влияния на изменение климата была замечена уже давно, поэтому для прогнозирования грядущих перемен и последствий этого влияния был создан Межправительственный комитет по изменению климата (IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change). Межправительственная группа экспертов по изменению климата (МГЭИК) — это международный орган, ответственный за оценку состояния научных знаний, связанных с изменением климата. Она была учреждена в 1988 году Программой Организации Объединенных Наций по окружающей среде (ЮНЕП) и Всемирной метеорологической организацией (ВМО) для предоставления политическим лидерам регулярных научных оценок, касающихся изменения климата. В МГЭИК входят 195 государств-членов, которые являются членами ООН или ВМО (Всемирная Метеорологическая организация) [3,4].

В 2023 году МГЭИК выступила со специальным обобщающим докладом о последствиях глобального потепления на 1,5°C. В нем были представлены пять сценариев социально-экономических изменений климата (SSP - Shared Socioeconomic Pathways) на период до 2100 года.

Первый сценарий (SSP1-1.9) предполагает сокращение выбросов до чистого нуля примерно к 2050 году, при этом температура воздуха повысится на 1,6°C. Во втором сценарии (SSP1-2.6) такой прогноз ожидается к 2075 году, повышение температуры ожидается на 1,7°C. Основное внимание в этом сценарии уделяется больше благосостоянию людей, чем экономическому росту. Неравенство в доходах между регионами и внутри регионов сокращается. Потребление ориентировано на минимизацию использования материальных ресурсов и энергии. Вероятность развития и первого и второго сценариев невелика [5].

Третий сценарий (SSP2-4.5) ориентирован на промежуточные выбросы парниковых газов, которые остаются на текущем уровне до 2050 года, затем снижаются, но не достигают чистого нуля к 2100 году. Предполагаемый рост температуры 2,7°C. Это средний путь, суть которого заключается в экстраполяции прошлого и текущего глобального развития в будущее. Тенденции в области доходов в разных странах значительно расходятся сейчас и, вероятно, в будущем ситуация не станет лучше. Между государствами существует определенное сотрудничество, но едва ли оно расширится. Глобальный прирост населения будет умеренным, он выровняется во второй половине столетия. Однако экологические системы столкнутся с определенной деградацией. Шестой отчет МГЭИК оценил этот сценарий как вероятный.

Сценарий SSP3-7.0, известный как "быстрое развитие", предполагает высокие выбросы парниковых газов в атмосферу, что приведет к удвоению концентрации CO₂ к 2100 году и повышению температуры на 3,6°C. Это глобальное потепление окажет влияние не только на силу ветров и распределение осадков, но также приведет к повышению уровня Мирового океана.

Ученым давно известно, что одним из принципов формирования океанских течений является температурный градиент между Северным Ледовитым океаном и Атлантическим и таяние полярных льдов способствует повышению температуры Арктики, что, в свою очередь, приводит к уменьшению разницы температур между тропическими и арктическими водами. Это неизбежно приводит к замедлению океанских течений. Гольфстрим, одно из таких течений, играет важную роль в поддержании среднегодовой температуры в северных странах на уровне 10°C, отличающемся от других аналогичных климатических зон Земли [3].

В результате, замедление или полное прекращение деятельности этого морского источника тепла оказывает значительное влияние на климат не только отдельных государств, но и всей Земли. Гольфстрим уже сейчас слабее, чем в 1957 году, на 30%. По итогам

математического моделирования, для полной остановки Гольфстрима достаточно повысить температуру всего на 2-2,5 градуса. Уже сейчас температура Северной Атлантики поднялась на 0,2 градуса, относительно доиндустриальной эпохи. Если по каким-то причинам Гольфстрим прекратит свое течение, климат в Северной Европе, Ирландии, Исландии и Великобритании может стать на 4-6 градусов холоднее, что приведет к увеличению частоты дождей и штормов, и других природных катаклизмов. Резкое похолодание также затронет Нидерланды, Бельгию, Скандинавию и север России в Европе [4].

Пятый сценарий (SSP5-8.5) рассматривает очень высокие выбросы парниковых газов: выбросы CO₂ утроятся к 2075 году, температура повысится на 4,4°C. Мир останется на ископаемом топливе. Глобальные рынки станут все более интегрированными, что приведет к инновациям и технологическому прогрессу. Однако социальное и экономическое развитие будет основано на усиленной эксплуатации ресурсов ископаемого топлива с высоким содержанием угля и энергоемком образе жизни во всем мире. Мировая экономика будет расти, как и местные экологические проблемы, такие как загрязнение воздуха, но их удастся успешно решить. Такой сценарий МГЭИК оценил как крайне маловероятный, однако именно он больше всего соответствует выбросам с 2005 по 2020 год. Вероятное повышение температуры находится в середине спектра сценариев, который достигает от 1,5°C до 5°C, а к концу столетия на 3°C. Предполагается, что значение в 1,5°C будет достигнуто до 2040 года, при этом экстремальные погодные условия будут усиливаться в соответствии с температурой, и комплексные эффекты (такие как жара и засуха вместе) могут оказывать большее влияние на общество [4].

Отталкиваясь от результатов проведенных исследований и представленных пяти сценариев, экспертами Первой рабочей группы МГЭИК было заявлено, что глобальная температура поверхности Земли минимум до 2050 года будет продолжать расти при любом сценарии. Ограничить рост температуры в 1,5°C и 2°C в текущем веке останется невозможным, если в ближайшие годы концентрация антропогенных выбросов парниковых газов в атмосферу существенно не снизится [3, 6].

Предположительно, на равне с усилением глобального потепления, произойдет увеличение частоты и интенсивности экстремальных погодных явлений: придет засуха, наводнения, серия тропических циклонов. Изменения не обойдут стороной и арктические льды, снежный покров и слой вечной мерзлоты, их площадь сократится в несколько раз. Климат на Земле может измениться до неузнаваемости. Все эти изменения, вызванные ростом выбросов парниковых газов вследствие антропогенной деятельности (как прошлых, так и будущих), уже необратимы на многие столетия вперед. В связи с этим, эксперты МГЭИК полагают, что концентрацию выбросов парниковых газов нужно снизить вплоть до нулевого уровня.

Заключение

В данной статье была представлена информация о глобальном изменении климата за счёт увеличения парникового эффекта в результате антропогенной деятельности. Были выявлены основные причины опасности CO₂, и меры, принятые человечеством, для борьбы с излишними выбросами газа в атмосферу. Детально рассмотрены источники двуокси углерода и их влияние на изменение климата. Для этого были проанализированы сценарии, представленные Межправительственной группой экспертов по изменению климата в шестом докладе от 2023 года.

Список литературы

1. Ермакова, В.А. Получение топлива из воздуха / В.А. Ермакова // Наука молодых - будущее России. – 202. – Т. 4, № МЛ-49. – С. 10-11. Кузин Е. Н. Титансодержащие коагулянты в процессах очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. № 4 (84). С. 16-23

2. Taylor, M RENEWABLE POWER GENERATION COSTS IN 2019 / M Taylor, P. Ralon // International Renewable Energy Agency : электронный журнал. – URL: file:///C:/IRENA_Power_Generation_Costs_2019.pdf. – Дата публикации: 2020. – ISSN 978-92-9260-244-4

3. Trends in global CO₂ and total greenhouse gas emissions: 2019 Report // PBL Netherlands Environmental Assessment Agency. The Hague. 2020. - 70 p.

4. SYNTHESIS REPORT OF THE IPCC SIXTH ASSESSMENT REPORT (AR6) / L. Hoesung, K. Calvin, D. Dasgupta [и др.] // Summary for Policymakers. – Switzerland: IPCC, 2023. – С. 12-85.

5. МГЭИК, 2018 г.: Резюме для политиков. Содержится в публикации: Глобальное потепление на 1,5 °С. Специальный доклад МГЭИК о последствиях глобального потепления на 1,5 °С выше доиндустриальных уровней и о соответствующих траекториях глобальных выбросов парниковых газов в контексте укрепления глобального реагирования на угрозу изменения климата, а также устойчивого развития и усилий по искоренению бедности [В. Массон-Дельмотт, П. Чжай, Г. О. Пёртнер, Д. Робертс, Д. Ски, П. Р. Шукла, А. Пирани, В. Муффума-Окия, К. Пеан, Р. Пидкок, С. Коннорс, Д. Б. Р. Мэтьюз, Я. Чжень, С. Чжоу, М. И. Гомис, Е. Лонной, Т. Мейкок, М. Тигнор, Т. Уотерфилд (ред.)]. Всемирная метеорологическая организация, Женева, Швейцария, 35 стр.

6. Алферова Н.А., Минакова А.М., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В. Зеленая химия и тенденция ее развития // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 15 (196). С. 84-85.

УДК 677.074

Чекурова С.С., Аверина Ю.М., Вартанян М.А.

Технология производства мембран на основе корунда

Чекурова Светлана Сергеевна – студент; sveta-chk2019@mail.ru

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., доцент кафедры;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Вартанян Мария Александровна – д.т.н., доцент кафедры;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье была рассмотрена технология производства мембран и составлена IDEF0-диаграмма по производству неорганических композитных мембран с подложкой из корунда.

Ключевые слова: мембраны, корунд, коммерциализация.

Corundum-based membrane production technology

Chekurova S.S., Averina Y.M., Vartanyan M. A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article technology of membrane production was considered and IDEF0-diagram to produce inorganic composite membranes with corundum substrate was drawn up.

Key words: membranes, corundum, commercialization.

Введение

Корунд — это алюминиевый оксид, который можно производить из бокситов и других источников алюминия. Бокситы добываются в различных месторождениях по всему миру, таких как Австралия, США, Гвинея, Бразилия, Ямайка и другие. Производители мембран из корунда могут получить сырье от различных поставщиков бокситов, которые потом обрабатывают и превращают в корунд [1].

В последнее время возродился интерес к пористым керамическим материалам на основе глинозема. Корунд был выбран в качестве мембранного материала благодаря некоторым его уникальным свойствам. В зависимости от метода производства пористость керамических материалов варьируется от 50 до 95 %. По сравнению с другими материалами, керамические материалы обладают более высокой химической и термической стойкостью. Эти факторы позволяют использовать пористые керамические тела для проведения химических реакций при высоких температурах, например, в качестве каталитических блоков в мембранных реакторах. [2] Чтобы гарантировать высокое качество производимой продукции, которое в большей степени зависит от пористости, необходимо строгое соблюдение технологических стандартов и контроль качества на всех этапах производства мембран. поэтому в данной работе подробно описаны ключевые этапы производства, от подготовки сырья до упаковки и хранения конечного продукта. В данной работе была представлена технология производства мембран на основе корунда, а также подробно рассмотрены этапы создания мембраны с такой подложкой.

Основная часть

Технология производства мембран на основе корунда включает следующие этапы [3]:

1. Подготовка сырья. Корунд получают из бокситов, которые содержат оксиды алюминия и железа. Этот процесс заключается в тщательной обработке сырья от различных примесей и элементов нежелательных для производства данного вида мембран. В ходе подготовительного этапа также происходит размол сырья до определенной степени мелкости, что позволяет обеспечить достаточные показатели качества мембран.

2. Формование мембран. Пористая керамика изготавливается из масс, получаемых смешением керамических дисперсных порошков корунда, органических связующих и пластификаторов. Изготовление заготовок изделий из пористой керамики осуществляется методом вакуумного мундштучного прессования на винтовом прессе. Конструкция мундштуков (формовочных фильер) обеспечивает получение заготовок изделий разнообразных пространственных геометрий и конфигураций.

3. Сушка. Этот процесс происходит в специальных электрических печах при высокой температуре в течение нескольких часов. Обжиг обусловлен термической обработкой заготовок, благодаря которой формируется керамический материал с необходимыми характеристиками.

4. Калибровка. Мембраны проходят через процесс калибровки, чтобы достигнуть заданных технических параметров, таких как толщина и размер пор.

5. Синтеризация. Мембраны подвергают воздействию высокой температуры в

течение нескольких часов. Этот процесс сводит компоненты мембраны вместе, что увеличивает ее прочность и уменьшает размер пор.

6. Гидротестирование. Оно позволяет выявить возможные дефекты мембраны, получившейся в результате производства. Гидротестирование заключается в проведении контрольных испытаний на прочность и герметичность мембраны путем пропускания через нее жидкости под наблюдением высоких давлений и показателей производительности.

7. Обработка поверхности. Поверхность мембраны обрабатывают различными методами, чтобы улучшить ее гидрофобность, адгезию и другие свойства в зависимости от конечного применения.

8. Упаковка и хранение. Готовые мембраны упаковываются и хранятся в защищенном от пыли и влаги месте до их использования.

Определены следующие этапы производства керамических мембран (Рис.1, Рис.2): [4-9]

1) Технологический процесс:

Входным объектом для данного этапа является сырье, которое будет подвергаться очистке, формированию, обжигу, формированию поверхности. Постоянный контроль осуществляется ГОСТами и руководителем технологического процесса, переменными воздействиями являются необходимое оборудование и регламенты предприятия.

2) Проектирование:

Входным объектом является ТЗ и заявка. Постоянный контроль осуществляется методиками проектирования и руководством, переменными воздействиями так же будут оборудование и технологический регламент предприятия. На выходе данного этапа получаем опытный образец

продукции с необходимыми заданными характеристиками.

3) Мониторинг качества:

Входным объектом является опытный образец. На данном этапе выявляются возможные дефекты мембраны, получившейся в результате производства. Проводятся контрольные испытания на прочность и герметичность мембраны. В случае несоответствия качества идет возврат на предыдущие два этапа, в случае соответствия- на выходе получаем готовый образец продукции.

4) План реализации:

Входным объектом является готовая продукция. Управление оказывают руководитель и алгоритм плана реализации проекта. Переменными параметрами являются: финансовое обеспечение и график выполнения работы.

Данный этап включает в себя следующие подпункты:

- **Коммерческий выпуск:**
На этом этапе осуществляется запуск производства новой продукции, расширение производственных мощностей, создание собственной продукции в больших объемах.
- **Создание конкуренции:**
Одним из основных задач этого этапа является создание на рынке конкурентных условий по производству мембранных модулей и снижение стоимости продукции.
- **Открытие новых рынков сбыта:**
На этом этапе осуществляется поиск и поставка продукции на новые рынки и создание новых условий для её продвижения.
- **Производственная эффективность:**
Осуществляются дальнейшее развитие и улучшение качества продукции, создание стабильных рынков сбыта и обеспечение устойчивости их развития.



Рис.1 Контекстная диаграмма по производству неорганических композитных мембран

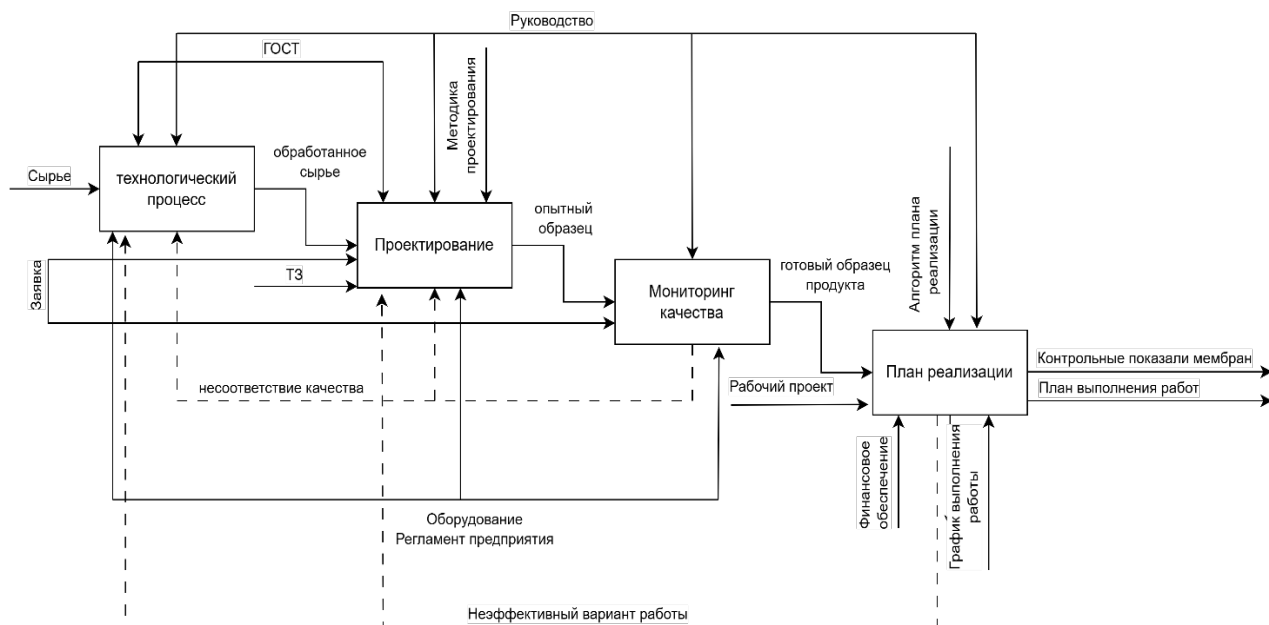


Рис.2 IDEF0-диаграмма по производству неорганических композитных мембран

Диаграммы IDEF0 нужна для легко читаемого, визуального формата, который помогает понять процессы без необходимости полного вникания в технические детали. Можно легко проанализировать поток данных и взаимосвязь между различными этапами производства.

Данная диаграмма IDEF0 наглядно показывает алгоритм управления производством неорганических композитных мембран, который может быть представлена следующим образом:

1. Информационные потоки: входные: сырье, заявка, ТЗ и рабочий проект, выходные: обработанное сырье, опытный образец, готовый образец, контрольные показатели мембраны и план выполнения работ. Потоки, направленные в обратную сторону, отражают несоответствие качества и неэффективный вариант работы.

2. Контрольные параметры: представляют собой факторы, которые контролируют выполнение функций и процессов: ГОСТ, руководство, методика проектирования, алгоритм плана реализации.

3. Механизм управления: определяет инструменты или методы, используемые для выполнения функций и процессов управления: необходимое оборудование, регламент предприятия, финансы и график выполнения работы.

4 Влияние ресурсов: относится к тому, как ресурсы используются в процессе.

Диаграмма IDEF0 позволяет определить следующее:

- Функциональный уровень: от высокоуровневых процессов до детальных задач.

- Взаимосвязи между процессами: как один процесс влияет на другой и как они соотносятся друг с другом.

- Точки принятия решений: где и какие решения должны быть приняты в процессе.

- Необходимые ресурсы: какие ресурсы необходимы для выполнения каждой функции.

- Точки улучшения: выявление узких мест.

Вывод: исследования в области производства пленок на основе корунда подчеркивают важность корунда в современных технологических процессах. Корунд, оксид алюминия, добываемый из бокситов, обладает рядом превосходных свойств, таких как высокая химическая и термическая стойкость, что делает его идеальным материалом для производства пористых керамических мембран. Эти мембраны имеют различную степень пористости и могут выдерживать экстремальные условия, используемые в химических реакциях и каталитических процессах.

Процесс производства мембран включает в себя несколько ключевых этапов, от подготовки сырья до упаковки и хранения конечного продукта. Каждый этап требует строгого соблюдения технологических стандартов и контроля качества для обеспечения высокой производительности и надежности конечного продукта.

Нельзя недооценивать важность проектирования и контроля качества в процессе производства, поскольку это гарантирует соответствие мембран всем необходимым спецификациям. Тщательный контроль на каждом этапе производства гарантирует, что дефекты будут выявлены и устранены до того, как продукт сойдет с производственной линии.

Список литературы:

1. Ведущие мировые производители оксида алюминия // URL: <https://ru.history-hub.com/vedushie-mirovye-proizvoditeli-okside-alyuminiya> (дата обращения: 23.11.2023).
2. Лемешев Д. О., Яровая О. В., Калмыков А. Г., Макаркина Ю. В. Пористые подложки на основе корунда для полупроницаемых мембран // Успехи в химии и химической технологии. - 2013. - С. 49–54.
3. Аверина Ю.М., Рыбина Е.О., Калякина Г. Е., Субчева Е. Н. Методы получения керамических композитных мембран с нано- и микропорами // 40я Международная научная конференция Евразийского Научного Объединения, серия Интеграция науки в современном мире. - 2018. - №том 40. - С. 39–41.
4. Шкуратов А. Л., Шапкин Н. П., Разов В. И., Хальченко И. Г., Папанов Е. К. Исследование физико-химических характеристик керамических мембран на основе природного сырья и оксидов железа, марганца, циркония // Журнал неорганической химии. - 2022. - №9. - С. 1332–1338.
5. Абаева Е. А., Аверина Ю.М. Процессное управление как наиболее эффективный инструмент структурного анализа бизнес-процессов наукоемкого проекта на примере разработки стратегии коммерциализации фильтрационных керамических мембран для очистки воды // Успехи в химии и химической технологии, издательство Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева" (Москва). - 2022. - № том 36, № 1. - С. с. 7–9.
6. Ананьев И. В. Серова Е. Г. Области эффективного применения нотации IDEF0 для задач описания бизнес-процессов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Менеджмент. - 2008. - №2. - С. 161–172.
7. Субчева Е.Н., Аверина Ю.М., Юртов Е.В., Зверева О.В. Композиционные материалы. классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Москва, 2017.
8. Аверина Ю.М., Терпугов Г.В., Никитин В.А., Канделаки Г.И. Керамические трубчатые мембраны в качестве диспергирующего материала // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 2 (107). С. 47-51.
9. Averina Y.M., Kurbatov A.Y., Sakharov D.A., Subcheva E.N. Development of nanofiltration ceramic membrane production technology // Glass and Ceramics. 2020. Т. 77. № 3-4. С. 98-102.

УДК 677.074

Чекурова С.С., Аверина Ю.М., Болдырев В.С.

Технология создания мембран на основе карбида кремния с селективными слоями

Чекурова Светлана Сергеевна – студент; sveta-chk2019@mail.ru

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., доцент кафедры;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Болдырев Вениамин Станиславович, доцент/с.н.с. по специальности физическая химия
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

В статье рассмотрена технология создания мембран на основе карбида кремния с селективными слоями, обеспечивающими высокую пористость мембраны.

Ключевые слова: мембраны, карбид кремния, пористая керамика.

Technology for creating membranes based on silicon carbide with selective layers

Chekurova S.S.¹, Averina Y.M.¹ Boldyrev V.S.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² Moscow State Technical University named after. N.E. Bauman

The article discusses the technology of creating silicon carbide-based membranes with selective layers providing high membrane porosity is considered.

Key words: membranes, silicon carbide, porous ceramics.

Введение

Мембраны на основе карбида кремния считаются одними из самых перспективных материалов в области разделения газов и жидкостей. Они обладают уникальными химическими и физическими свойствами, которые делают их особенно привлекательными для использования в различных промышленных процессах.

Одним из основных преимуществ мембран на основе карбида кремния является их высокая механическая прочность и устойчивость к агрессивному воздействию химических веществ. Благодаря этому они могут использоваться в условиях повышенной температуры и давления, а также при работе с агрессивными средами. [1]

Кроме того, мембраны на основе карбида кремния обладают высокой селективностью и проницаемостью. Они позволяют разделять газы и жидкости с высокой точностью, при этом обладая высокой скоростью и производительностью. Это делает их идеальным выбором для использования в различных областях, например, в переработке нефти и газа, химической промышленности, медицине и многих других.

Однако, несмотря на все их преимущества, мембраны на основе карбида кремния пока еще не широко используются в промышленности из-за сложностей изготовления. Более широко используются мембраны на основе корунда, но в отличие от них, мембраны на основе карбида кремния (SiC) имеют в своей структуре аморфный углерод, который способствует сорбции органических примесей при фильтрации. Это позволяет удалять из воды большую часть загрязняющих веществ, создавая возможность рентабельной очистки и повторного использования воды с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами на строительство

очистных сооружений. Поэтому в данной работе рассмотрена технология создания мембран на основе карбида кремния с различными селективными слоями, как наиболее перспективный и рентабельный способ разделения газов и жидкостей.

Основная часть

Пористую керамику с требуемой структурой получают разными способами, основные из них [2]:

- 1) Подбор зерновых составов наполнителя и керамической связки.
- 2) Получение материалов из волокон.
- 3) Использование золь - гель методов.
- 4) Вовлечение в суспензию или расплав воздуха и закрепление образовавшихся пузырьков (пенометоды).
- 5) Добавление в формовочную массу добавок, образующих поры после их удаления, например, выжиганием, растворением, возгонкой, испарением.
- 6) Создание в расплаве или суспензии пузырьков газа благодаря разложению вводимых добавок или их образованию при химической реакции.
- 7) Введение в исходную массу специального пористого наполнителя природного или искусственно полученного.
- 8) Образование в процессе обжига новых фаз, приводящих к возрастанию пористости.
- 9) Термическая обработка формовочной массы или её компонентов для их вспучивания

Но чтобы создать полноценную мембрану мало знать технологию, нужно еще правильно подобрать селективные слои, выбрать конфигурацию подложки и учесть инжиниринг, т. е. аппаратное оформление. Рассмотрим каждый этап создания мембраны.

Первый этап- выбор конфигурации подложки.

Подложки при изготовлении тонкопленочных слоев играют очень важную роль. В идеальном случае подложечный материал не взаимодействует с пленкой, но обеспечивает ее механическую жесткость и необходимую адгезию.

В основе подложки лежит карбид кремния, но необходимо выбрать ее конфигурацию, от которой впоследствии можно отталкиваться в выборе аппаратуры.

Возможно нанесение керамической мембраны на плоскую или трубчатую поверхность. Анализ литературы и патентов по данной теме показал [3-6, 9] что трубчатая конфигурация является более востребованной. В отличие от трубчатых

мембран, мембраны плоской формы не нашли промышленного применения, в основном используются в лабораторных исследованиях.

Выше были указаны варианты технологий, с помощью которых можно получить пористую керамику. В данной работе была выбрана следующая технология- термическая обработка формовочной массы или её компонентов для их вспучивания. Данный метод позволяет в широких пределах регулировать структуру изделия по количеству и размеру образующихся пор путем варьирования дисперсности и содержания газообразной добавки, а также температуры исходной массы. Схема этапов создания мембран на основе карбида кремния изображена на Рис 1.

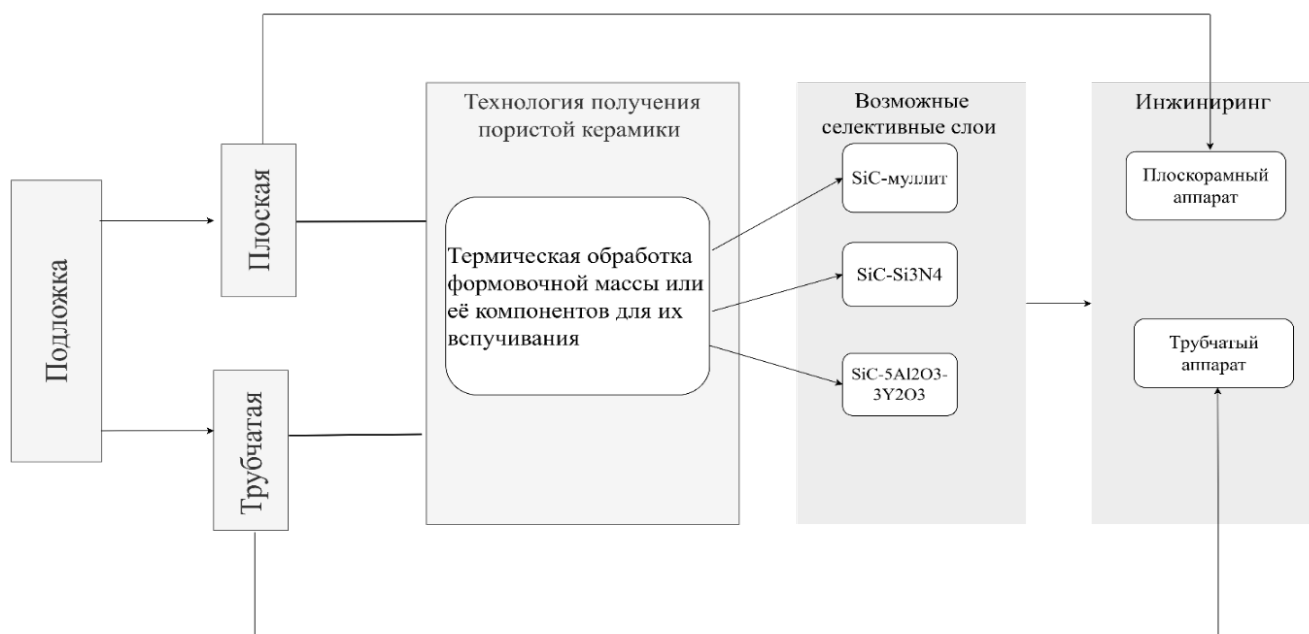


Рис.1.Схема этапов создания мембран на основе карбида кремния

Однако следует отметить, что данный метод приводит к формированию структур с открытой пористостью, а также требует высокотемпературного нагрева и четко заданной схемы расширения. Другими словами, диапазон температур, при которых происходит расширение, невелик, что усложняет технологию изготовления.

Второй этап- выбор селективного слоя, то есть создание полноценной мембраны.

Наш интерес заключается в использовании пористой керамической мембраны на основе карбида кремния, так как пористая структура керамики позволяет воде проходить через микроскопические поры, оставляя за собой твердые частицы, бактерии и другие загрязнители. Размер пор может быть точно контролируемым, что позволяет удалять частицы определенного размера. Возможные варианты селективного слоя: SiC-муллит с пористостью 40% и прочностью материала 80 МПа [2], SiC/Si₃N₄ с пористостью 40%, прочностью при изгибе составила

80 МПа [7], SiC-5Al₂O₃-3Y₂O₃ с размером зерен не более 4 мкм [8].

Третий этап- инженеринг. На данном этапе выбирается аппаратное оформление исходя из выбранной ранее конфигурации.

- Если выбирается планерная (плоская) конфигурация:

Плоские мембраны используются в плоскорамных системах. В основе такого аппарата лежит мембранный элемент, состоящий из плоских мембран, уложенных по обе стороны плоского пористого материала-дренажа. Плотность упаковки в этом случае до 300 м²/м³

- Если выбираются трубчатые мембраны

Трубчатые мембраны используются в трубчатых системах.

Трубчатые системы требуют применения подложек, в такой конфигурации чаще всего применяют керамические мембраны. Плотность упаковки до 300м²/м³.

Заключение

Мембраны на основе карбида кремния (SiC) один из наиболее перспективных материалов для разделения жидкостей. Их уникальные химические и физические свойства, а именно высокая механическая прочность, устойчивость к агрессивным химическим веществам, высокая селективность и проницаемость, делают их идеальным выбором для применения в различных промышленных секторах, включая нефтегазовую и химическую промышленность, а также в медицине. Тем не менее, несмотря на эти преимущества, широкое внедрение мембран SiC в промышленность до сих пор ограничено из-за сложности их изготовления.

В данной работе для получения пористой керамики была предложена технология - термическая обработка формовочной массы или её компонентов для их вспучивания.

Для создание полноценной мембраны предложены следующие селективные селективные слои: SiC-муллит с пористостью 40% и прочностью материала 80 МПа, SiC/Si₃N₄ с пористостью 40%, прочностью при изгибе составила 80 мПа, SiC-5Al₂O₃-3Y₂O₃ с размером зерен не более 4 мкм.

Список литературы

1. Агеев О. А. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О. А. Агеев, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, В. С. Киселев, Р. В. Конакова, А.А. Лебедев, В.В. Миленин, О.Б. Охримченко, В.В. Поляков, А.М. Светличный, Д.И. Чередниченко. – Харьков: ИСМА, 2010. – 532 с.
2. Miyagawa Naomichi, Shinohara Nobuhiro, Takizawa Hirotsugu, Endo Tadashi. Получение и механические свойства пористой керамики из SiC с

использованием муллита в качестве порообразующего агента // Inorg. Mater. (бывш. Sekkotosekkai). 1997. v. 4. № 269. С. 350–355. яп.: рез. англ.

3. Тимонин, А. С. Инженерно-экологический справочник – М.: «Изд-во Н. Бочкаревой», 2003. - 881 с.

4. Аверина Ю.М. Терпугов Г. В. Никитин В. А. Канделаки Г. И. Керамические трубчатые мембраны в качестве диспергирующего материала // Успехи в химии и химической технологии. - 2010. - №2. - С. 47–51.

5. Патент № SU 1 502 042 А1. Мембранный элемент трубчатого типа: № 4300914: заявл. 1987.08.31: опубл. 1989.08.23 / Милях Геннадий Владимирович – 2 с.

6. Якушев Д. А., Лобасова Т. С. Проблемы развития отечественных технологий мембранной очистки. - Москва: ФГБОУ ВПО "МАТИ - Российский государственный технологический университет имени К. Э. Циолковского", 2020. - 68 с.

7. Miyagawa Naomichi, Shinohara Nobuhiro, Takizawa Hirotsugu, Endo Tadashi. Получение и механические свойства пористой керамики из SiC с использованием Si₃N₄ в качестве порообразующего агента // Inorg. Mater. (бывш. Sekkotosekkai). 1997. v. 4. № 269. С. 367–371. яп.: рез. англ.

8. Ding, S. Effect of Y₂O₃ addition on the properties of reactionbonded porous SiC ceramics / S. Ding, S. Zhu, Y. Zeng, D. Jiang // Ceram. Int. — 2006. — Vol. 32, № 4. — P. 461–466.

9. Averina Y.M., Kurbatov A.Y., Sakharov D.A., Subcheva E.N. Development of nanofiltration ceramic membrane production technology // Glass and Ceramics. 2020. Т. 77. № 3-4. С. 98-102.

УДК 004.8

Аверина Ю.М., Рублева С.А.

Использование онтологии как механизм управления в химическом производстве

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., заведующий кафедрой ЛогЭКИ;

Рублева Софья Алексеевна - инженер-исследователь.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе предлагается подход к построению онтологической модели деятельности химического предприятия, занимающегося производством водорода. В этих целях дается краткий анализ характерных особенностей деятельности предприятий. Важным аспектом предложенной концепции является понятие интероперабельности. В контексте данного подхода интероперабельность относится к способности модели взаимодействовать и быть совместимой с различными компонентами, участвующими в производственном процессе.

Ключевые слова: онтология, ситуационное управление, интероперабельность модели деятельности, управление ресурсами, реальное время

Using ontology as a control mechanism in chemical production

Averina Yu.M., Rubleva S.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The paper proposes an approach to constructing an ontological model of the activities of a chemical enterprise engaged in the production of hydrogen. For these purposes, a brief analysis of the characteristic features of enterprise activities is given. An important aspect of the proposed concept is the concept of interoperability. In the context of this approach, interoperability refers to the ability of a model to interact and be compatible with the various components involved in the production process.

Key words: ontology, situational management, interoperability of the activity model, resource management, real time

Оперативное управление ресурсами на современных химических предприятиях представляет собой трудную проблему, которая требует ежедневного решения взаимосвязанных задач по контролю за исполнением, мониторингу, организации работ, планированию и т.д. В тоже время изменчивость спроса и динамика изменений в области деятельности химических предприятий стимулируют отказаться от классического менеджмента и искать новые пути решения задач управления предприятием, которые в таких изменчивых условиях были бы гибкими и открытыми, что позволило бы добиваться лучших результатов в более короткие сроки и за меньшие деньги.

На сегодняшний день онтологическое моделирование способно составить базу знаний для оперативного и стратегического управления химико-технологической системы. Онтология представляет собой формализованное описание концепций в определенной области знаний, а также связей между ними. Основным свойством такой модели является интероперабельность, т.е. способность различных систем и устройств объединяться и взаимодействовать друг с другом без проблем. При правильной работе химико-технологической системы параметры её процесса интероперабельны и, в случае возникновения отклонения от заданных параметров,

можно быстро получить необходимые данные. На основании полученного ответа можно проводить как оперативное, так и стратегическое управление системой. В настоящей статье предлагается онтология деятельности химического предприятия, занимающегося производством водорода, которая позволяет описывать знания и формировать модели ситуаций.

Онтологическая модель, основывается на том, что основными концепциями (классами) [Онтологическое моделирование предприятий: методы и технологии: монография [1]; будут являться следующие параметры: сырьё, технология и продукт. Для примера возьмём производство водорода. Существуют следующие технологии получения водорода: газификация угля, получение водорода в твердотельных электрохимических устройствах, электролиз воды, паровая конверсия метана, парциальное окисление метана. Остановимся на первых трех и составим таблицу исходя из онтологических классов (таб.1), а также индивидов.

В глобальном смысле для составления онтологической модели необходимо будет прописать все атрибуты каждого класса. Сырьё имеет стоимость, качество, опасность, ограничение по производительности и т.д. Опишем некоторые атрибуты для сырья (таб.2).

Таб.1

Сырьё	Технология	Продукт
Вода	Электролиз воды	Водород
Природное органическое топливо (метан), вода	Паровая конверсия метана	Водород
Природное органическое топливо (метан), кислород	Парциальное окисление метана	Водород

Сырьё	Атрибут	Результат
Вода	Стоимость	Относительно недорогая
	Качество	Очищенная, без посторонних примесей
	Опасность	4 класс опасности [2]
	Производительность	Не ограничена

Путем определения атрибутов для каждого класса возможно установить ограничения и отношения соответствующих свойств атрибутов. Например, при высокой стоимости сырья нельзя рассматривать стоимость технологии как низкую, поскольку для ее реализации требуется использование дорогих материалов. В предложенной модели концепция сырья не ограничивается конкретными веществами; в нее также включаются катализаторы, аппараты, системы автоматизированного управления, персонал, необходимый для обслуживания системы, географическое расположение, ограничения пространства и другие аспекты. Более корректным названием данного класса было бы «сырьё и исходные данные».

В свою очередь подобное понимание сырья вынуждает учитывать менеджмент качества как основу корректной работы системы. Это означает, что полученный продукт должен соответствовать определенному уровню качества, производиться с использованием конкретной технологии из определенного сырья. Такой подход направлен на обеспечение не только эффективности, но и качества производственных процессов, поскольку от надежности и стабильности исходных данных зависит успешное выполнение всего производственного цикла. Таким образом, продукт, произведенный с соблюдением всех технологических параметров и качественных характеристик, сможет удовлетворить требования рынка и конечного потребителя.

Важным аспектом предложенной концепции является понятие интероперабельности. В контексте данного подхода интероперабельность относится к способности модели взаимодействовать и быть совместимой с различными компонентами, участвующими в производственном процессе. Таким образом, система должна быть гибкой и открытой для внедрения новых технологий, адаптации к изменениям в среде производства и эффективного взаимодействия с разнообразными элементами системы. Концепция формирует основу для разработки и управления производственными системами, учитывая их сложность, динамичность и требования к высокому качеству продукции.

В результате моделирования подобной базы знаний можно получить систему, которую можно будет использовать как систему принятия решений:

1. Определение целей. Понимание значений атрибутов каждого из классов, дает возможность определить конкретную задачу: оптимизировать производственный процесс, или необходимо улучшить качество продукции и изменить качество поставляемого сырья.

2. Интеграция данных. Онтологическую модель можно интегрировать в системы автоматизации проектных работ, а также в системы автоматического или автоматизированного управления, так как такая модель поможет в составлении дерева решений в случае поломки и может быстро выводить результат по заданным параметрам.

3. Обучение персонала. Онтологическая модель поможет быстрее адаптироваться новым сотрудникам, а также позволит упростить стажировку студентов, не знакомых с особенностями производственного процесса.

4. Планирование производства. Подобная система поможет проверять стратегические решения в рамках интеграции различных инноваций в уже интероперабельную схему, то есть поможет предсказать результат подобных решений.

Таким образом, эффективное использование предложенной системы принятия решений, основанное на базе знаний, будет способствовать повышению конкурентоспособности предприятия, обеспечивая более обоснованные и успешные стратегии развития.

Применение онтологии в управлении химического производства может значительно улучшить прозрачность, эффективность и возможности принятия решений в производственной деятельности. Онтологическое моделирование в контексте химико-технологических систем позволяет обеспечить интероперабельность параметров процессов. При корректном функционировании химико-технологической системы, параметры ее процессов взаимодействуют без проблем, и при любых отклонениях от установленных параметров автоматически генерируются данные. Полученная информация может быть использована для оперативного и стратегического управления системой.

Онтологическое моделирование внедряется для создания универсального языка обмена информацией в химико-технологической области, что способствует унификации данных и обеспечивает стандартизированный подход к хранению и обработке информации. Это позволяет эффективно управлять сложными системами, предоставляя гибкость и масштабируемость в администрировании, контроле и мониторинге химических процессов.

Список источников:

1. Онтологическое моделирование предприятий: методы и технологии : монография ; [отв. ред. С. В. Горшков] ; предисл. С. В. Горшкова. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019 – 236 с.
2. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

УДК 546.97:547.565:543.632.585:544.777:579.9

Гусева Е.В., Фесик Е.В.

Сравнительная оценка состава продуктов взаимодействия $[Rh_2(ACO)_4 \cdot 2H_2O]$ с P(III)-производным каликс[4]резорцина в органических средах (этанол, ацетон) и исследование бактерицидных свойств в процессах биodeградации нефти**Е.В. Гусева**, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015, e-mail: leylaha@mail.ru**Е.В. Фесик**, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047, e-mail: fesik.e.v@muctr.ru

*Проведено сравнительное изучение физико-химических характеристик продуктов, полученных соответственно в этаноле и ацетоне при взаимодействии $[Rh_2(ACO)_4 \cdot 2H_2O]$ с P(III) производным каликс[4]резорцина (КР). Установлено, что растворители не оказывают влияние на состав и строение образуемых продуктов, что позволяет считать эти два продукта одним соединением. Структурной единицей в соединении является диамагнитный симметричный тетраядерный комплекс нейтрального типа, образующийся с помощью арилдифенилфосфиновых групп каликсрезорциновых матриц за счет связей Rh–P и фрагментов $[Rh_2(ACO)_4]$. Каликсрезорциновая структура расположена внутрисферно по отношению к фрагментам $[Rh_2(ACO)_4]$. Наблюдается сохранение фрагмента $[Rh_2(ACO)_4]$. Модельные исследования по изучению кинетики роста и потребления нефти сульфатвосстанавливающими бактериями *Desulfobacter* в водонефтяной эмульсии в присутствии лиганда и родиевого комплекса показали, что они проявляют бактерицидные свойства в процессах биodeградации нефти и поэтому их можно рекомендовать как эффективные бактерициды в интервале концентраций 0.045–0.07 г/л.*

Ключевые слова: P(III) производное каликс[4]резорцина, $[Rh_2(ACO)_4 \cdot 2H_2O]$, бактерицидные свойства

COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE COMPOSITION OF PRODUCTS OF INTERACTION $[RH_2(ACO)_4 \cdot 2H_2O]$ WITH P(III)-DERIVATIVE CALIX[4]RESORCINUM IN ORGANIC ENVIRONMENTS (ETHANOL, ACETONE) AND STUDY OF BACTERICIDAL PROPERTIES IN OIL BIODEGRADATION PROCESSES**E.V. Fesik¹, E.V. Guseva²**¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Muskaya sq., 9, Moscow, 125047, e-mail: fesik.e.v@muctr.ru² Kazan National Research Technological University, st. Karla Marksa, 68, Kazan, 420015, e-mail: leylaha@mail.ru

*A comparative study of the physicochemical characteristics of the products obtained, respectively, in ethanol and acetone by reacting $[Rh_2(ACO)_4 \cdot 2H_2O]$ with the P(III) derivative of calix[4]resorcinol (CR) was carried out. It has been established that solvents do not affect the composition and structure of the products formed, which allows us to consider these two products as one compound. The structural unit in the compound is a diamagnetic symmetric tetranuclear complex of neutral type, formed with the help of aryldiphenylphosphine groups of calixresorcinol matrices due to Rh–P bonds and $[Rh_2(ACO)_4]$ fragments. The calixresorcinol structure is located intraspherally with respect to the $[Rh_2(ACO)_4]$ fragments. Retention of the $[Rh_2(ACO)_4]$ fragment is observed. Model studies to study the kinetics of growth and oil consumption by sulfate-reducing bacteria *Desulfobacter* in a water-oil emulsion in the presence of a ligand and a rhodium complex showed that they exhibit bactericidal properties in the processes of oil biodegradation and therefore can be recommended as effective bactericides in the concentration range of 0.045 – 0.07 g/l.*

Key words: P(III) calix[4]resorcinol derivative, $[Rh_2(ACO)_4 \cdot 2H_2O]$, bactericidal properties

Введение. Большой интерес в качестве комплексообразующих агентов различного назначения представляют жестко предорганизованные макроциклы – каликс[4]резорцины, функционализация которых фосфорсодержащими группами позволяет получать макроциклические соединения с ионами d-металлов с разнообразным набором свойств и обширной областью практического применения [1]. Ранее [2–6] нами синтезированы в этаноле и ацетоне соединения диородия (II) состава $\{KR \cdot 2[Rh_2(ACO)_4]\}$ при взаимодействии $[Rh_2(ACO)_4 \cdot 2H_2O]$ с P(III) производным каликс[4]резорцина (КР, рисунок 1), в котором, по нижнему ободу молекулы введены

арилдифенилфосфиновые группы (рис. 1) [7]. На состав и строение выделенных продуктов **1a** и **1b** (рисунок 1) растворитель влияния не оказывает, и образуются соединения одинакового состава и строения [6].

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям функциональных свойств вновь синтезированных соединений. В нефтедобывающей промышленности при добыче нефти для поддержания пластового давления широко используется технология заводнения пластов, которая ведет к активному росту в нефтяных пластах сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) [8, 9].

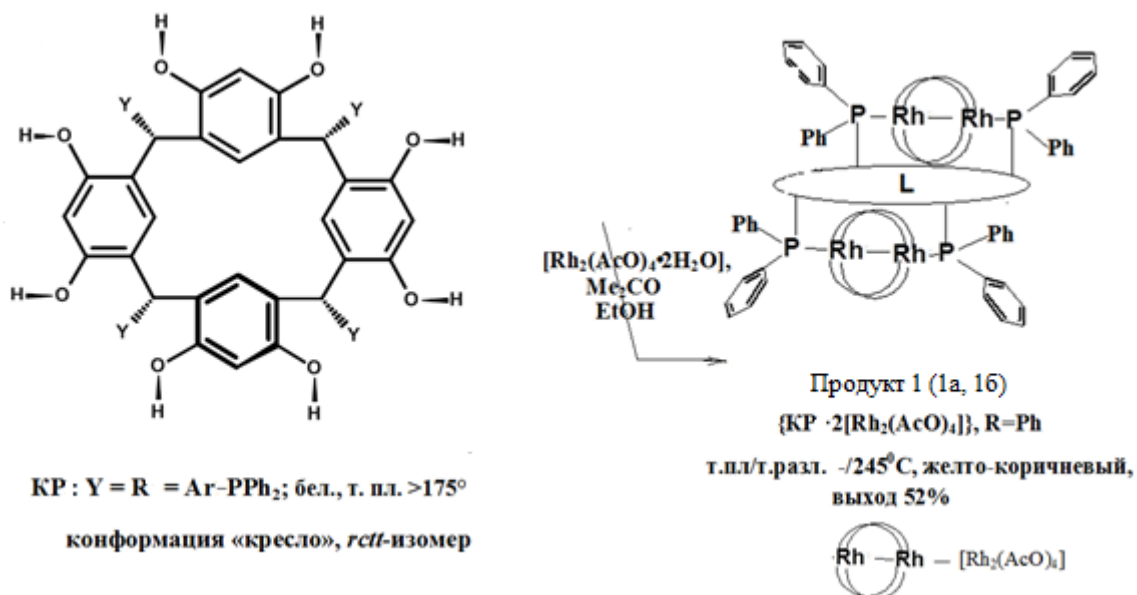


Рисунок 1. Условия образования продуктов **1a-1б** и структурные формулы продуктов (L – каликсрезорциновая матрица, связанная с арильным радикалом)

СВБ оказывают влияние на качество нефти в связи с тем, что жизненный цикл связан с сульфатредукцией, в процессе которой осуществляют перенос электронов в виде атомов водорода с помощью ферментной системы на серосодержащие вещества, находящиеся в субстрате. В нефти содержится много компонентов, относящихся к серосодержащим соединениям, содержание серы в которых колеблется от сотых долей до 8 % от массы и выше [10]. Конечным продуктом жизнедеятельности СВБ является коррозионно-активный сероводород, продуцирование которого в итоге приводит к образованию углеводородов с двойными связями, ухудшающими свойства нефти. Также при этом протекают окислительные процессы, приводящие к биокоррозии трубопроводов и оборудования.

Цель данного сообщения заключается в сравнительной оценке физико-химических характеристик выделенных продуктов **1a, 1б** и исследование бактерицидных свойств на примере процесса биодеградации нефти.

Экспериментальная часть. Синтез соединений **1a, 1б** описан ранее [2-6]. Элементный состав соединений **1a, 1б** (желто-коричневый цвет, т.пл./т. разл. -245°C), %: $\text{C}_{108}\text{H}_{124}\text{O}_{24}\text{P}_4\text{Rh}_4$. Найдено, %: С 55.70; Н 4.70; Р 5.30; Rh 17.40. Вычислено, %: С 55.90; Н 4.50; Р 5.30; Rh 17.50. Продукты растворяются полностью в DMSO, DMF, частично в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, MeOH. Электропроводность (χ , $\text{S} \cdot 10^{-6} / \text{см}$) соединений **1a, 1б** в DMSO (чистый DMSO ~ 152) составляет $152 \div 154$, что позволяет отнести к электронеутральным.

Бактерицидные свойства исследованы на водонефтяной эмульсии (ВНЭ), отобранной с Ромашкинского месторождения РТ и взятой в качестве питательной среды. После отстаивания ВНЭ ее обводненность составляла 50%. Использовалась

галофильная культура СВБ рода *Desulfobacter*. Оптимальный диапазон роста культуры: pH 6.5 – 7.4, температура 20-33 °C.

На первом этапе подбирали оптимальные условия для жизнедеятельности бактерий путем подбора питательной среды и адаптации выделенных микроорганизмов к условиям опытов. Для развития активной чистой культуры СВБ *Desulfobacter* готовили питательные среды следующего состава: KH_2PO_4 — 0.5г; NH_4Cl — 1.0г; Na_2HPO_4 — 0.5г; Na_2SO_4 — 1.0г; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 0.1г; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 2.0г; дистиллированная вода — 980.0мл (среда А) и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5г; дистиллированная вода — 10.0мл (среда В). Растворы автоклавировали отдельно в течение 15 минут при температуре 121 °C. Затем раствор А охлаждали; при этом раствор А барботировали газообразным азотом. После этого к раствору А приливали раствор В при постоянном помешивании, барботируя, до образования устойчивой эмульсии. С помощью раствора NaOH доводили pH смеси растворов до значения 6.8-7.8.

Бактерицидную активность оценивали, наблюдая за кинетикой роста СВБ *Desulfobacter*. Проводили два параллельных опыта: контрольный опыт в отсутствие исследуемых соединений и опыты в присутствии исследуемых соединений. В контрольном опыте в питательную среду добавлялось 10% культуры *Desulfobacter*. В опытах в присутствие соединений **KP, 1a, 1б, [Rh₂(AcO)₄·2H₂O] (соединение 2)** в питательную среду с 10% активной культуральной среды также добавляли испытуемые соединения следующих концентраций: С = 0.01; 0.02; 0.045; 0.06; 0.08; 0.1; 0.12; 0.14; 0.17; 0.2; 0.25; 0.3 г/л. Количество культуральной среды в каждом опыте составляло 2 литра. Наблюдения вели в течение 12 суток или 12 месяцев. В случае наблюдений в течение 12 месяцев вносились дополнительные количества питательной среды после 12 дней наблюдений.

Клетки для наблюдений отбирали в экспоненциальной фазе роста. В случае наблюдений в течение 12 дней отбор проб для анализов проводили в течение десяти суток. В случае наблюдений в течение 12 месяцев отбор проб для анализов проводили на десятые сутки перед внесением дополнительных количеств питательной среды. Провели шесть независимых опытов, которые повторяли дважды. Бактерицидную активность оценивали по степени подавления роста СВБ *Desulfobacter*, по формуле: $S = [C_{1к} - C_{2к} / C_{1к}] \cdot 100\%$, где $C_{1к}$ – концентрация биомассы в контролируемой пробе, г/л; $C_{2к}$ – концентрация биомассы в исследуемой пробе, г/л.

Контроль: -

NaCl (C = 15%)

pH среды 6.8-7.8

10% активной культуральной среды
с СВБ *Desulfobacter*

Чистая нефть, C = 125 г/л

нефтепромысловые сточные воды

Параллельно проводились контрольные исследования в тех же условиях. Наблюдения велись в течение 12 суток (12 мес.). Весовым методом определяли остаточное содержание нефти в среде. По убыли веса нефти судили о деструктивной способности микроорганизмов.

Обсуждение результатов. Сравнительное изучение физико-химических характеристик **1a** и **16** позволяет считать эти два продукта соединением **1**, о чем свидетельствуют данные элементного анализа (см. эксперимент. часть), TG/DSC (рисунок 2) и ряд спектрохимических характеристики (таблица 1, рисунки 3-5). В частности, соединения **1a** и **16** плавятся с разложением при 245°C (рисунок 2).

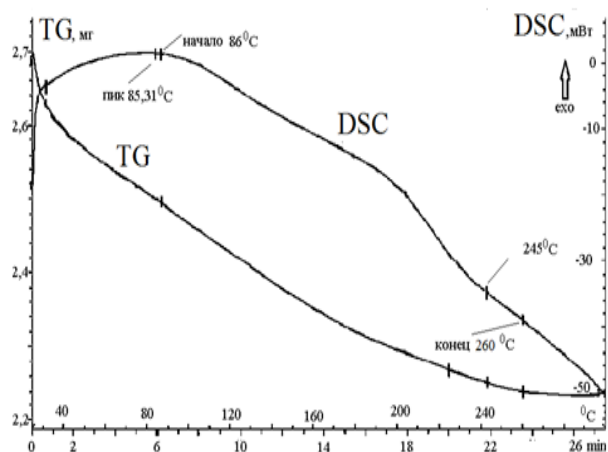


Рисунок 2. TG/DSC-кривые нагревания образцов **1a** и **16**

По данным спектроскопии ЯМР ^{31}P для продуктов **1a** и **16** положение и величина смещения резонансов ^{31}P аналогичны (рисунок 3), составляя $\delta_r = 25$ м.д. и $\Delta\delta_r = 32$ м.д.. Данные спектроскопии ЯМР ^{31}P свидетельствует об участии в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроциклов с образованием связей одного типа,

Отрицательное значение (%) указывает на интенсификацию роста, положительное значение (%) указывает на ингибирование роста. Концентрацию биомассы в среде по оптической плотности с пересчетом на вес абсолютно сухой биомассы (АСБ) по калибровочному графику [11].

О деструктивной способности микроорганизмов (степени биодеградации нефти) судили по остаточному объему нефти в среде. Исследования биодеградации нефти проводили на ВНЭ в присутствии соединений **КР**, **1a**, **16**, **2** в условиях, приведенных ниже при минимальной концентрации веществ — 0.06 г/л.

Опыты: **КР**, **1a**, **16**, **2**

NaCl (C = 15%)

pH среды 6.8-7.8

10% активной культуральной среды
с СВБ *Desulfobacter*

Чистая нефть, C = 125 г/л

нефтепромысловые сточные воды

указывая на симметричное строение. Резонансные сигналы δ_r соответствуют координированному дифенилфосфину. Значения КССВ соответствует комплексу диродия (II) - $^1J_{\text{RhP}}=213$ Гц [12].

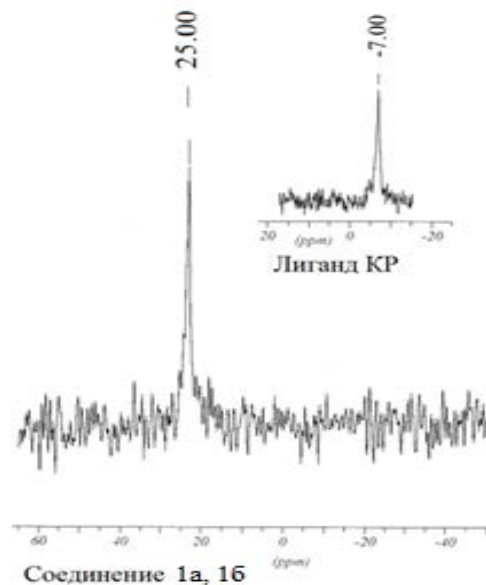


Рисунок 3. Сигналы в спектрах ЯМР ^{31}P для **КР** и **1a**, **16**

Комплексообразование протекает с замещением аксиальных лигандов – молекул H_2O . В ИКС продуктов (**1a**, **16**) наблюдаются по одной частоте $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 378$ cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 336$ cm^{-1} , что указывает на образование связей одного типа для каждого из фрагментов $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ (рисунок 4) [13-18].

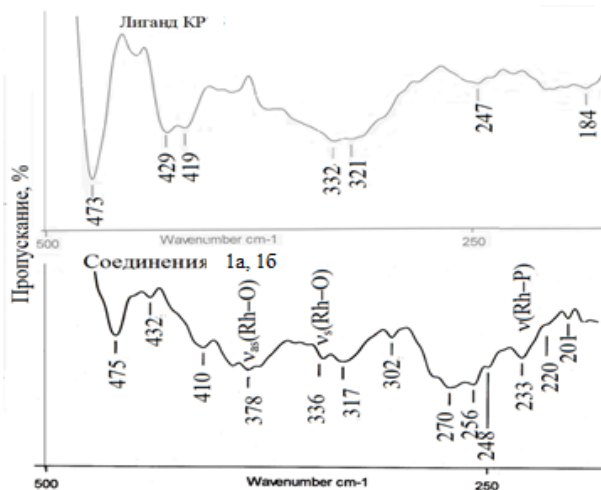


Рисунок 4. ИК спектры **KP** и продуктов **1a, 16** (интервал 500-200 см^{-1})

Две частоты $\nu(\text{Rh-P}) \sim 233, 220 \text{ см}^{-1}$ указывают на разную длину связей с лигандами (рисунок 4). Сохранение кластера $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ в комплексах дополнительно подтверждают результаты электронной спектроскопии (таблица 1). В СКР продуктов (**1a, 16**) в области 300–100 см^{-1} наблюдаются линии средней интенсивности 316, 349

см^{-1} , указывающие на присутствие частот $\nu(\text{Rh-Rh})$ одинарной связи в комплексах $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ с ацетатными мостиками [13-18].

Таблица 1. Данные электронной спектроскопии продуктов **1a, 16** и лиганда **KP**

Электронный спектр поглощения (MeOH, DMSO): λ_{max} , нм; $l=1 \text{ см}$; $\nu_{\text{кюв}}=3 \text{ мл}$; $C=10^{-3}-10^{-4} \text{ М}$	
Лиганд KP	Соединения 1a, 16
220, 233, 237, 241, 284, 288, 300, 310	230, 285 ($\pi \rightarrow \pi^*$, тетр.); 380 (ПЗ); 550 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$], 400 [$\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh-O})$] тетр.)
($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$;	

В ИК спектрах продуктов (**1a, 16**) в интервалах 650-800 см^{-1} , 510–560 см^{-1} , 410–480 см^{-1} наблюдаются полосы, относимые в спектрах третичных фосфинов к валентным и деформационным колебаниям связей P-C и P-C_{Ar} [19]. Данные факты указывают на сохранение фосфорсодержащих групп и связей P-C и P-C_{Ph} в синтезированных продуктах. Колебания связей P-C и P-C_{Ar} в интервале 410–480 см^{-1} более четко проявляются в низкочастотных ИКС (рисунок 5, таблица 2).

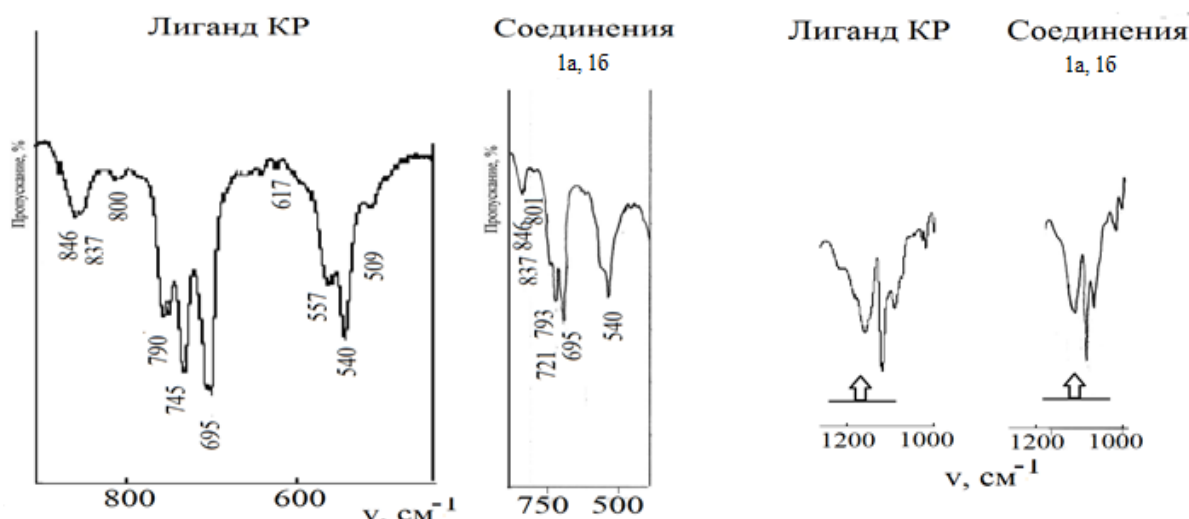


Рисунок 5. ИК спектры **KP** и продуктов **1a, 16** (интервалы 1200-1000 и 900-500 см^{-1})

Конформационное состояние **KP** в процессе реакции также практически не меняется. В ИК спектрах для *gcstt*-изомеров **KP** и (**1a, 16**) в конфигурационно-зависимой области наблюдается комплекс конформационно-чувствительных колебаний супрамолекулы соответственно в виде двух максимумов поглощения в интервалах 1170–1130 см^{-1} и дублета в интервалах 870–820 см^{-1} (рисунок 5, таблица 2).

Дополнительно конформационное состояние **KP** и (**1a, 16**) подтверждают результаты ^1H ЯМР: в спектре **KP** наблюдается двойной набор сигналов *орто*- и *мета*-протонов резорцинольного кольца. Обнаруживаются два синглетных сигнала в области 5.77 м.д. и 6.55 м.д., относящихся к *орто*-протонам резорцинольного кольца. *Мета*-протоны резорцинольного кольца проявляются в виде

перекрестных синглетов в области 6.35 м.д. Протоны метиновой группы дают сигналы в области 5.91 м.д. В спектрах ЯМР ^1H (**1a, 16**) в DMSO- d_6 /CDCl $_3$ в результате комплексообразования наблюдается удвоение сигналов конформационно-зависимых протонов резорцинольных колец в вышеозначенных областях: (δ , м.д.): 5.81 с (4H; CH); 5.77–5.78 с (2H; *o*-C $_6$ H $_2$); 5.83–5.92 с (2H; *m*-C $_6$ H $_2$); 6.21–6.39 м (2H *o*-C $_6$ H $_2$; 2H; *m*-C $_6$ H $_2$).

Соединение **KP** является поверхностно-активным веществом [20] и в зависимости от используемой среды может проявлять бактерицидную активность (**БА**) по-разному. В присутствии **KP** и соединений **1a** или **16** (рисунки 6-7) проявление значительной **БА** наблюдается в зоне низких концентраций в узком интервале 0.045 г/л ÷ 0.14 г/л.

Таблица 2. Некоторые характерные частоты ИК спектра лиганда КР и продуктов **1a**, **1б**

частоты	КР	1a , 1б
$\nu(\text{PC}_{\text{Ar}})$, $\delta(\text{CCC})_{\text{Ar}} + \delta(\text{CCO})_{\text{Ar}}$ + {macrocyclic vibrations}	557, 540, 509, 473, 429, 419, 332, 321, 247, 184	540, 475, 448, 432, 317, 302, 270, 256, 248, 201, 128, 120
$\nu(\text{OH})$	3198	3357
$\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$; $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1600, 1518.	1598, 1520, 1575
$\nu(\text{P-Ar}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}}$; $\nu(\text{P-Ar}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}} + \nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1305, 1403	1438, 1307, 1401
$\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$, $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$ + $\nu(\text{CCC})_{\text{Ar}} + \delta[\text{P}(\text{Ar})]$	1160, 1157, 1119 .	1160, 1154, 1120 .
{ $\delta[\text{P}(\text{Ar})]$ + $\delta(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CCC})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CCO})_{\text{Ar}}$ }	1091, 1007, 998, 974, 926	1094, 1019, 998, 977, 932.
{ $\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{COC})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}$ + $\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}})$, $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$ }	846, 837, 800, 790, 745, 695, 617	846, 837, 801, 793, 721, 695.

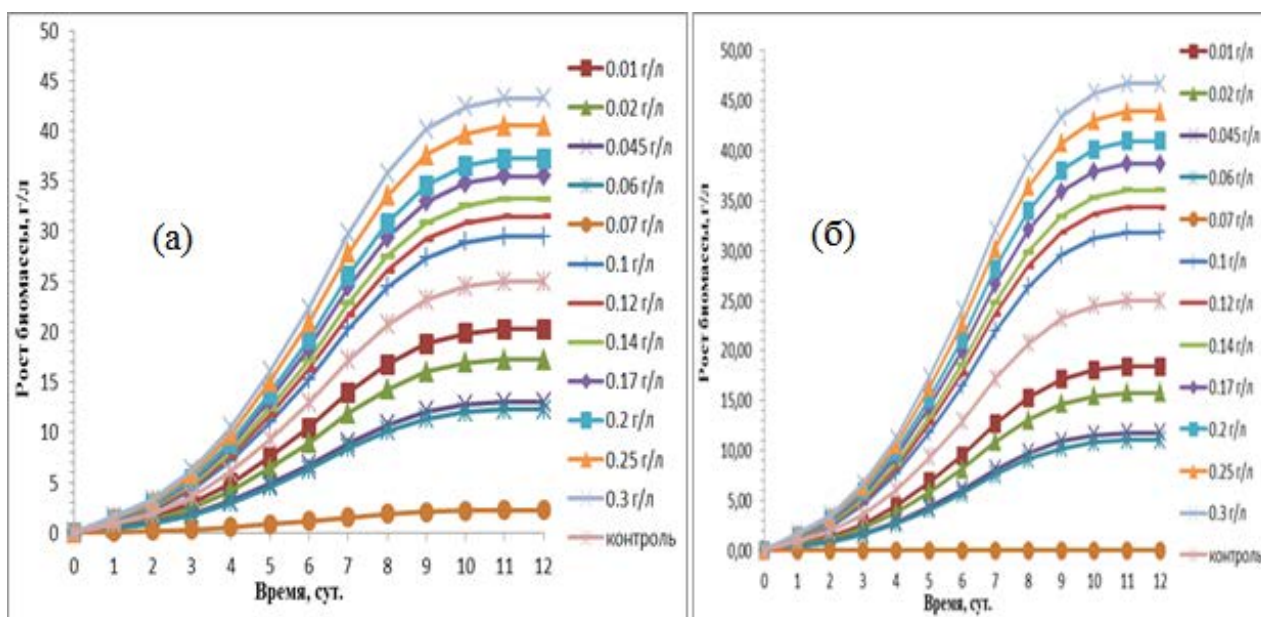
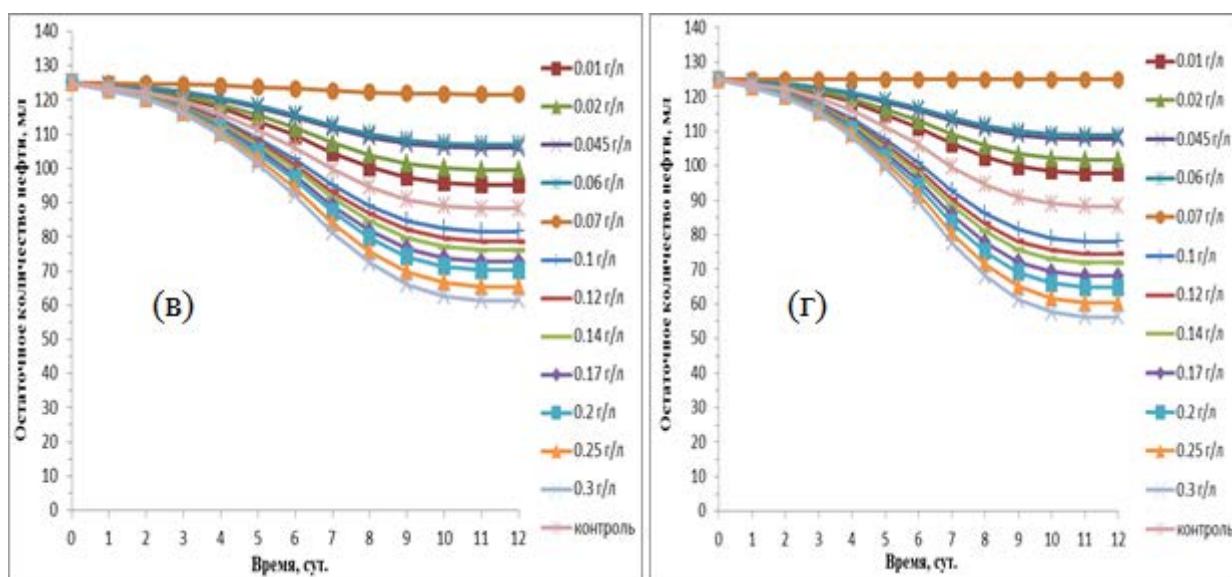


Рисунок 6. Рост биомассы в присутствии КР (а), **1a** (б)



и

Рисунок 7. Остаточная концентрация нефти в присутствии КР (в), **1a** (г)

Наивысшая БА наблюдается при 0.07 г/л, составляя соответственно 91% и 100 % для исследуемых соединений. С увеличением концентрации ($C > 0.07$ г/л) БА соединений плавно снижается. При $C = 0.3$ г/л БА минимальная, составляя для КР +27% и для родиевых комплексов ~ +13%, достигая значений приблизительно равных тем, что наблюдаются в зоне низких концентраций $0.01 \div 0.02$ г/л.

Таким образом, соединения КР и его родиевые комплексы проявляют БА в узком интервале концентраций. Максимально обеспечивающей взаимодействием вещества с клетками бактерий является мицеллярная форма. В этом случае внешняя сфера образована резорцинольными фрагментами верхнего обода молекул.

В лиганде и синтезированных соединениях каликсрезорциновая матрица находится в конформации «кресло» и *rcctt*-конфигурации, не способствующим образованию мицеллярных форм. В этом случае лиганд проявляет бактерицидные свойства в узкой зоне концентраций. Поэтому синтезированные соединения, содержащие ионы родия, проявляют более сильные бактерицидные свойства, чем лиганд в свободном состоянии. Бактерицидные свойства лиганда намного уменьшены также и за счет сопряжения неподеленной электронной пары атома фосфора с π -связями фенильных групп, что в свою очередь уменьшает бактерицидную активность группировок $-P(Ph)_2$.

Заключение

Таким образом, сравнительное изучение физико-химических характеристик **1a** и **1b** позволяет считать эти два продукта соединением **1**. Структурной единицей в соединении **1** является диамагнитный симметричный тетраядерный комплекс нейтрального типа, образующийся с помощью арилдифенилфосфиновых групп каликсрезорциновых матриц за счет связей Rh-P и фрагментов $[Rh_2(AcO)_4]$. Каликсрезорциновая структура расположена внутрисферно по отношению к фрагментам $[Rh_2(AcO)_4]$. Наблюдается сохранение фрагмента $[Rh_2(AcO)_4]$ при взаимодействии; координационные узлы имеют транс-строение. Модельные исследования по изучению кинетики роста и потребления нефти СВБ *Desulfobacter* в ВНЭ в присутствие лиганда КР и родиевого комплекса **1** показали, что они проявляют бактерицидные свойства в процессах биодеградации нефти и поэтому их можно рекомендовать как эффективные бактерициды в интервале 0.045–0.07 г/л.

Список литературы

[1] Князева И.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Хабихер В.Д. // Усп. химии, 2013, Т.82, №2, С. 150-186.

[2] Гусева Е.В., Морозов В.И., Каримова Д.Т., Наумова А.А., Гаврилова Е.Л. // XV Межд. конф-ция по химии соед. фосфора (25-1.06.2008, СПб): сб. тез. СПб: СПбГУ, 2008, С. 272.

[3] Наумова А.А. Синтез каликс[4]резорцинов фосфорилированных по верхнему и нижнему ободу молекулы и изучение их комплексообразующей способности в реакциях с соединениями Pt(II), Pd(II), Rh(II), Rh(III): дис... к. х. н. 02.00.03. - Казань, 2008. - 146с.

[4] Гусева Е.В., Каримова Д.Т., Егоров Г.В., Шаталова Н.И., Наумова А.А., Гаврилова Е.Л., Морозов В.И., Половняк В.К. // XXIV Межд. Чугаев. конф-ция по коорд. химии (15-19.06.2009, СПб): сб. тез. СПб, СПбГУ: Изд.-во «Русский Запад», 2009, С. 54

[5] Гусева Е.В., Потапова А.В. // Вест. Казан. технол. ун-та, 2013, Т.16, № 11, С. 7-14

[6] Гусева Е.В., Буслаева Т.М., Половняк В.К. // ЖНХ, 2015, Т. 60, № 7, С. 908–916

[7] Gavrilova E.L., Naumova A.A., Shatalova N.I., Burilov A.R., Pudovik M.A., Krasil'nikova E.A., Kononov A.I. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements, 2008, V. 183, N. 2, P. 561–565.

[8] Беляев С.С., Борзенков И.А., Милехина Е.И. // Микробиология, 1990, Т.59, № 6, С. 1118-1126.

[9] Коханчик Я.А // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2019, Т.287, № 2, С.34-39.

[10] Эйгенсон А.С., Шейх-Али Д.М. Закономерности компонентно-фракционного состава и химических характеристик пластовых и резервуарных нефтей.– Томск: Томский филиал СО АН СССР, 1986. – 52 с.

[11] Мухаметшина А.М.. Разработка технологии получения высокоэффективного биологически активного вещества «тримиксан» широкого спектра действия: дисс. к.х.н. 15.00.02. - Казань, 2008. - 156 с.

[12] Нифантьев Э.В., Васянина Л.К. Спектроскопия ЯМР³¹P. – М.: Т-фия Моск. Гос. Пед. инс-т им. В.И. Ленина, 1987. - 150 с.

[13] Cotton F. A., Murillo C. A., Wolton R. A. Multiple Bonds Between Metal Atoms.- N. Y.: Springer Science and Business Media, 2005. – 818 p.

[14] Харитонов Ю.Я., Мазо Г.Я., Князева Н.А. // Колебательные спектры в неорганической химии. - М.: Наука, 1971. - С. 314-341.

[15] Bradley M.P., Bursten E.B., Turro C. // Inorg. Chem., 2001, V. 40, N. 6, P. 1376-1379.

[16] Мазо Г.Я., Барановский И.Б., Щелоков Р.Н. // ЖНХ, 1979, Т.24, № 12, С. 3330-3336.

[17] Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2 т. -М.: Мир, 1987.

[18] Сизова О.В., Иванова Н.В. // Коорд. химия, 2006, Т. 32, № 6, С. 461-467.

[19] Шагидуллин Р.Р. Чернова А.В., Виноградова В.С. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений. - М.: Наука, 1984. - 334 с.

[20] Гусева Е.В., Кутлахметова А.Р. // Вестник Казан. технол. ун-та, 2014, Т. 17, № 20, С. 7-9 (Часть 1), С. 14-17 (Часть 2).

УДК 544.723:546.17/21/293:678.84

Бородин С.А., Алехина М.Б., Иванов А.Г.

Модифицирование поверхности диоксида кремния органическими радикалами для селективного выделения аргона из воздуха**С.А. Бородин, М.Б. Алехина**¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.**А.Г. Иванов**² АО «Государственный ордена Трудового красного знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Россия, Москва, 105118, шоссе Энтузиастов, д. 38.

В данной статье получены новые экспериментальные данные по мезопористым кремнеземам и полиорганосилсесквиоксанам, их структуре и адсорбционной емкости по макрокомпонентам воздуха. Показано, что для селективного выделения аргона из смеси с кислородом перспективным адсорбентом является полиорганосилсесквиоксан с диэтиламинометильным радикалом, обладающий наибольшим значением суммарного объема микро- и мезопор и узким распределением мезопор по размерам. Вероятно, наличие дополнительных метильных групп с удлиненной цепью в этом образце привело к созданию покрытия, эффективно экранирующего остаточные протоны силанольных групп кремнезема, которые являются адсорбционными центрами кислорода.

Ключевые слова: мезопористые силикаты, полиорганосилсесквиоксаны, адсорбция, аргон, кислород, азот

MODIFICATION OF THE SURFACE OF SILICON DIOXIDE WITH ORGANIC RADICALS FOR SELECTIVE EVOLUTION OF ARGON FROM AIRS.A. Borodin¹, M.B. Alekhina¹, A.G. Ivanov²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, Russian Federation

In this article, new experimental data on mesoporous silicas and polyorganosilsesquioxanes, their structure and adsorption capacity for air macro components are obtained. It is shown that for the selective isolation of argon from a mixture with oxygen, a promising adsorbent is polyorganosilsesquioxane with a diethylaminomethyl radical, which has the highest value of the total volume of micro- and mesopores and a narrow size distribution of mesopores. Probably, the presence of additional methyl groups with an elongated chain in this sample led to the creation of a coating that effectively shields the residual protons of silanol groups of silica, which are oxygen adsorption centers.

Keywords: mesoporous silicates, polyorganosilsesquioxanes, adsorption, argon, oxygen, nitrogen

Введение. При разделении воздуха адсорбционным методом с использованием цеолитов максимальная концентрация кислорода в продуктовом потоке составляет 95% (5% приходится на аргон). Аргон и кислород в большинстве случаев имеют почти одинаковую сорбируемость, что является серьезным препятствием для получения концентрированного кислорода при разделении воздуха методом короткоциклового безнагревной адсорбции (КЦА). При разделении смеси аргон-кислород по термодинамическому принципу задача состоит в создании микропористого адсорбента с энергетически однородной поверхностью, чтобы ослабить специфическую (ориентационную) составляющую сил взаимодействия азота и кислорода при адсорбции. В этом случае молекула аргона, обладающая большей массой будет сорбироваться сильнее за счет дисперсионных сил.

Данному требованию удовлетворяет группа мезопористых кремнеземов с узким распределением пор по размеру и развитой площадью поверхности (> 1000 м²/г), что по мнению авторов [1] позволило решить проблему неоднородности пор аморфного диоксида кремния. Важным представителем группы

является МСМ-41 с гексагональной двумерной структурой пор.

Перспективными адсорбентами для поставленной задачи также являются кремнийорганические материалы из класса полиорганосилсесквиоксанов.

Полиорганосилсесквиоксан представляет собой макромолекулу с чередующимися атомами кремния и кислорода в главной цепи и является самым распространенным представителем кремнийорганических полимеров.

Поверхностными активными центрами (ПАЦ) адсорбции молекул адсорбтивов, обладающих дипольным или квадрупольным моментами, у кремнеземов, вероятно, являются протоны силанольных групп [2,3]. Однако эти группы могут входить в разные кремнекислородные цепи и циклы. Поэтому некоторая часть силанольных групп остается внутри скелета кремнезема, а другая часть – на поверхности пор. Часть поверхностных гидроксильных групп связана сильными водородными связями. Эти группы располагаются в основном в местах со значительной кривизной поверхности, в узких порах или в местах контакта глобул [2].

Целью работы являлось получение образцов кремнезема и изучение их адсорбционных свойств по макрокомпонентам воздуха.

Экспериментальная часть. Материал типа МСМ-41 был получен из спиртово-аммиачной реакционной среды в виде порошка. Порошок МСМ-41 прокачивали в муфельной печи при равномерном подъеме температуры до 550 °С в течение 3 ч. Для формирования порошка образца МСМ-41 были опробованы два вида связующего: псевдобемит и золь кремниевой кислоты.

В качестве базовой методики синтеза полиорганосилесквиоксанов была выбрана схема «золь-гель» процесса, направленной сополиконденсации смеси реагентов. Образец кремнезема $\{[\text{SiO}_2]_k[\text{O}_{1/2}\text{H}]_z\}_p$ был получен из тетраэтоксисилана (ТЭОС). Условия синтеза образцов на основе диэтиламинотриэтоксисилана (АДЭ) включали смешение исходных реагентов (этилсиликат, диэтиламинотриэтоксисилан, аммиачная вода), разогрев, выпаривание и сушку полученного материала. В качестве этилсиликата были использованы ТЭОС, гексаэтоксидисилоксан, октаэтокситрисилоксан и декаэтокситетрасилоксан.

Обсуждение результатов. Изотермы адсорбции азота при 77 К на исходном порошковом образце МСМ-41 и образцах, сформированных со связующим (псевдобемитом и кремнезолью) представлены на рис. 1.

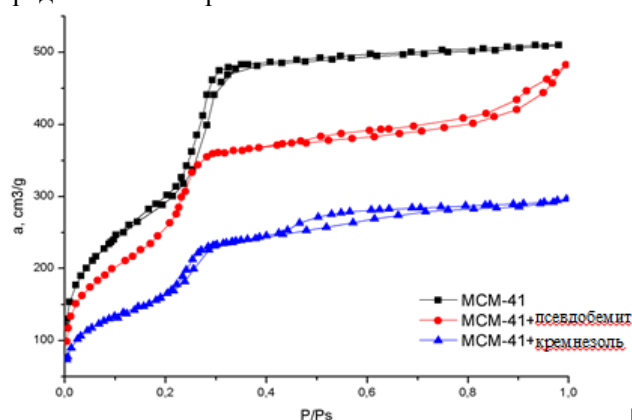


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции азота при 77 К на исходном порошковом образце МСМ-41 и образцах, сформированных со связующим.

Как следует из рис. 1, добавление связующего – псевдобемита в структуру МСМ-41 привело не только к нежелательному введению алюминия в состав образца, но и к изменению его текстуры: к исчезновению петли гистерезиса в области P/P_s 0,05-0,35 и ее появлению в области P/P_s 0,4-1,0. Это говорит о закупоривании связующим части мезопор с диаметрами 3,1-3,3 нм и появлении мезо-макропор, которые представляют собой зазоры между частицами силиката и связующим.

При добавлении в качестве связующего золя кремниевой кислоты проявляется петля гистерезиса в области P/P_s 0,4-1,0 с сохранением исходной петли в области P/P_s 0,05-0,30.

Изотермы адсорбции азота при 77 К для обоих сформированных образцов лежат ниже относительно исходной формы, не содержащей связующего. Структурные характеристики для образцов МСМ-41 приведены в таблице 1.

В табл. 1 также приведены структурные характеристики силесквиоксанов, рассчитанные по изотермам адсорбции азота при 77 К, а на рис. 2 приведены дифференциальные кривые распределения объемов пор образцов силесквиоксанов с АДЭ-радикалом по их диаметрам.

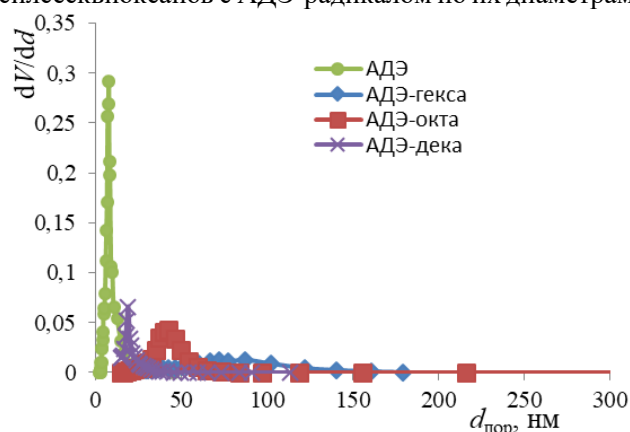


Рисунок 2. Дифференциальные кривые распределения объемов пор образцов силесквиоксанов по их диаметрам

Таблица 1 - Текстуальные характеристики образцов кремнезёмов

Обозначение образца	Характеристики, рассчитанные по изотермам адсорбции азота при 77 К				Средний диаметр мезопор (ВН), нм
	$S_{уд}$ по БЭТ, м ² /г	Суммарный объем микро- и мезопор V_s , см ³ /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр мезопор (ВН), нм	
			микропор W_0 , (Д-А),	мезопор ($V_s - W_0$)	
МСМ-41 (порошок)	1082,5	0,73	0,47	0,26	3,4
МСМ-41+псевдобемит	938,0	0,69	0,63	0,06	5,6
МСМ-41+ кремнезоль	723,5	0,42	0,26	0,16	3,4; 7,2
$\{[\text{SiO}_2]_k[\text{O}_{1/2}\text{H}]_z\}_p$	321	0,70	0,14	0,56	-
АДЭ	238	1,09	0,10	0,99	7,6
АДЭ-гекса	312	0,86	0,12	0,74	87,3
АДЭ –окта	362	0,76	0,19	0,57	42,6
АДЭ-дека	457	0,41	0,24	0,17	19,0

Таблица 2 - Равновесная адсорбция азота, кислорода и аргона на образцах кремнеземов

№	Образец	Равновесная адсорбция при 25 0С и 0,1 МПа, см ³ /г			Коэффициент разделения смеси Ar-O ₂
		азот	кислород	аргон	
1	МСМ-41+псевдобемит	1,36	2,94	2,21	-
2	МСМ-41+кремнезоль	1,72	7,80	8,35	1,1
3	{[SiO ₂] _k [O _{1/2} H] _z] _p	0,90	1,80	2,50	1,4
4	АДЭ	-	2,20	5,20	2,4
5	АДЭ-гекса	1,83	3,65	5,63	1,5
6	АДЭ-окта	1,69	9,43	8,11	-
7	АДЭ-дека	0,84	2,11	2,27	1,0

Как видно из таблицы 1, все изученные образцы обладали микро-мезопористой структурой и сильно отличались по объему мезопор. Среди образцов силесквиоксанов с АДЭ-радикалом только у образца АДЭ на основе ТЕОС и диэтиламинометилтриэтоксисилана было узкое распределение мезопор по размерам, что видно из рис. 2.

Адсорбционные свойства образцов кремнеземов изучали по макрокомпонентам воздуха. После предварительной дегидратации при 200 °С в токе азота на образцах волюмометрическим методом при комнатной температуре были получены кинетические кривые адсорбции азота, кислорода и аргона, по которым были рассчитаны равновесные величины адсорбции и коэффициенты разделения смеси аргон-кислород, как отношение констант Генри (таблица 2).

Как следует из результатов, приведенных в табл. 2, наибольшую селективность к аргону имел образец АДЭ на основе ТЕОС и диэтиламинометилтриэтоксисилана, который обладал наибольшим значением суммарного объема микро- и мезопор, а также узким распределением мезопор по размерам.

Заключение. В работе были получены и исследованы образцы кремнеземов и

полиорганосилесквиоксанов для селективного адсорбционного выделения аргона из кислородо-аргоновой смеси. Показано, что наибольшей селективностью к аргону из исследованных образцов обладал полиорганосилесквиоксан с диэтиламинометильным радикалом, характеризующийся наибольшим значением суммарного объема микро- и мезопор, а также узким распределением мезопор по размерам. Мы полагаем, что наличие дополнительных метильных групп с удлиненной цепью в этом образце привело к созданию покрытия, эффективно экранирующего остаточные протоны силанольных групп кремнезема, которые являются адсорбционными центрами кислорода.

Список литературы

- [1] Нефедова Т.Н., Ресснер Ф., Селеменов В.Ф.// Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 1. С. 31-39. DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2377
- [2] Лыгин В.И. //Рос. хим. ж. 2002. Т. 46. №. 3. С. 12-18.
- [3] Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: Физматлит, 2003. 592 с.

УДК 661.961.6:661.865.5

Косарева Е.О., Либерман Е.Ю.

Никельсодержащие катализаторы на основе оксидов Ce-Zr-Al для кислородной конверсии метана

Е. О. Косарева, Е. Ю. Либерман

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9, e-mail: Kosareva.lizaveta@yandex.ru

Синтезированы катализаторы кислородной конверсии метана: $Ni/\gamma-Al_2O_3$, $Ni/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ и $Ni/Ce_{(0,5)}-Zr_{(0,5)}O_2/\gamma-Al_2O_3$. Каталитическая активность была исследована на газовом хроматографе Chrom-5. Наиболее высокой каталитической активностью обладает образец $Ni/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$. Было доказано, что допирование каталитических систем диоксидом церия благоприятно влияет на процесс конверсии метана, а именно приводит к увеличению каталитической активности в реакции кислородной конверсии метана.

Ключевые слова: диоксид церия, никель, цирконий, катализ, катализатор, каталитическая активность, оксид алюминия

NICKEL-CONTAINING CATALYSTS BASED ON Ce-Zr-Al OXIDES FOR OXYGEN CONVERSION OF METHANE**Kosareva E.O., Liberman E.Yu.,**D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russian Federation, 9 Miusskaya pl., Moscow, 125047, e-mail: Kosareva.lizaveta@yandex.ru

Catalysts for oxygen conversion of methane have been synthesized: $Ni/\gamma-Al_2O_3$, $Ni/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ and $Ni/Ce_{(0,5)}-Zr_{(0,5)}O_2/\gamma-Al_2O_3$. The catalytic activity was studied using a Chrom-5 gas chromatograph. The $Ni/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ sample has the highest catalytic activity. It has been proven that doping of catalytic systems with cerium dioxide has a beneficial effect on the methane conversion process, namely, it leads to an increase in catalytic activity in the oxygen conversion reaction of methane.

Keywords: cerium dioxide, nickel, zirconium, catalysis, catalyst, catalytic activity, aluminum oxide

Парциальная конверсия метана является одним из основных крупнотоннажных процессов химической технологии. При кислородной конверсии метана метан окисляется до синтез-газа, который служит источником чистого водорода, используется в синтезе метанола и реакции Фишера-Тропша. Окисление метана в синтез-газ протекает в присутствии никелевых катализаторов, которые в свою очередь подвержены сажеобразованию, что приводит к дезактивации и снижению активности катализатора. Известно, что введение в состав катализатора диоксида церия приводит к уменьшению образования, так называемых, никелевых «усов» вследствие наличия перехода Ce^{+3}/Ce^{+4} , мобильного кислорода. Также допирование цериевого образца ионами РЗМ, Zr^{+4} тоже может приводить к увеличению каталитической активности [1-2].

Исследуемые катализаторы $Ni/\gamma-Al_2O_3$, $Ni/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ и $Ni/Ce_{(0,5)}-Zr_{(0,5)}O_2/\gamma-Al_2O_3$ были синтезированы пропиткой по влагеомкости. Гамма оксид алюминия в виде сферических гранул с приблизительным диаметром равным 1 мм был пропитан растворами нитратов Ni^{+2} , Ce^{+3} , Zr^{+4} . Во всех трех образцах содержание никеля составляет ~8% в пересчете на металл. Содержание церия в образце $Ni/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ приблизительно 25% в пересчете на диоксид, в третьем образце суммарное количество церия и циркония равно 25%. После пропитки образцы подвергались сушке в течении 10 часов при 100 °С, далее прокаливание при 500 °С два часа. После прокалики идет повторение цикла до достижения нужных концентраций компонентов.

Готовый образец восстанавливают в потоке 10% об. H_2/Ar при 500 °С в течение 2 часов.

Каталитическую активность катализаторов проверяли с помощью газового хроматографа Chrom-5. На рисунке 1 представлена зависимость конверсии катализаторов от температуры. Образец $Ni/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ проявляет наиболее высокую активность, стабильность и достигает 100%-ой конверсии при 600 °С, в то время как активность никельалюминиевого катализатора значительно ниже и 100% конверсия достигается только при 650 °С. Образец с добавлением циркония имеет активность ниже цериевого и от никелевого образца его отличает лишь более плавное протекание процесса.

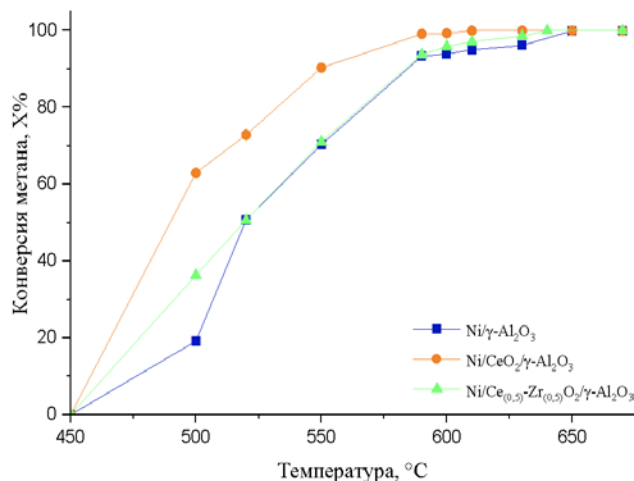


Рисунок 1 Каталитическая активность образцов $Ni/\gamma-Al_2O_3$, $Ni/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$, $Ni/Ce_{(0,5)}-Zr_{(0,5)}O_2/\gamma-Al_2O_3$

Исходя из проведенных исследований, можно сделать вывод, что введение в состав катализаторов церия и циркония благоприятно влияет на стабильность протекания процесса, в то же время добавление в состав катализатора диоксида церия позволяет увеличить активность катализатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004 «Научные основы катализа системами на базе переходных металлов перспективных окислительно-восстановительных реакций

селективного превращения углеводов и кислородсодержащих органических субстратов»).

Список литературы

- [1] Технология катализаторов : учебное пособие / И. П. Мухленов, Е. И. Добкина, В. И. Дерюжкина, В. Е. Сороко. – Под ред. проф. Мухленова И. П.. – Ленинград : Химия, 1974. – 328 с.
- [2] Du X., Zhang D., Shi L., Gao R., Zhang J. Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO₂ Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane // Journal of Physical chemistry C. – 2012. – V.116. – P. 10009-10016.

УДК 542.86

Хлусова К.С., Фионов Ю.А., Чуклина С.Г.

Исследование методом ЭПР состояния ионов меди в сложнооксидных Cu/Al – Zr катализаторах превращения этанола

Хлусова Ксения Сергеевна – магистр 1-го года обучения кафедры физической и коллоидной химии факультета ФМиЕН РУДН; rubinrot3@mail.ru.

Фионов Юрий Александрович – аспирант 1-го года кафедры физической и коллоидной химии факультета ФМиЕН РУДН; fionovyuri@gmail.com.

Чуклина Софья Гариковна - к.х.н, м.н.с. кафедры физической и коллоидной химии факультета ФМиЕН РУДН, Россия, Москва, 115419, ул. Орджоникидзе, д. 3.

В работе методом электронного парамагнитного резонанса были исследованы медьсодержащие катализаторы на основе сложных оксидов $(Zr+Ce)O_2/Al_2O_3$ с 5 моль.% Al_2O_3 и 5 % нанесенной меди, активные в реакции дегидрирования этанола с разной температурой приготовления носителя (ACZ-500 и ACZ-950).

Ключевые слова: активный центр, медные катализаторы, ЭПР, диоксид церия, диоксид циркония, оксид алюминия.

EPR STUDY OF THE STATE OF COPPER IONS IN Al-Zr COMPLEX CATALYSTS FOR ETHANOL CONVERSION

Khlusova K.S., Fionov Yu.A., Martynova K.V., Golovina N.A., Chuklina S.G.

Department of Physical and Colloid Chemistry, Department of FMiN PFUR, Moscow, 115419, Ordzhonikidze st. 3.

Copper-containing catalysts based on $(Zr+Ce)O_2/Al_2O_3$ complex oxides with 5 % copper, active in ethanol dehydrogenation reaction with different carrier preparation temperature (ACZ-500 and ACZ-950) were studied by electron paramagnetic resonance.

Keywords: active sites, copper containing catalysts, EPR, cerium dioxide, zirconium dioxide, aluminum oxide.

Катализаторы на основе меди в последние десятилетия все чаще привлекают внимание исследователей, так как их практическое применение является довольно обширным – в том числе и реакции дегидрирования спиртов. В качестве активной фазы в реакции дегидрирования этанола широко применяются катализаторы на основе сложных оксидов с медью в качестве активной фазы [1 – 4].

Сложнооксидные системы на основе оксидов циркония, алюминия, церия известны своей способностью выступать в виде каркаса для нанесения активной фазы [5 – 7]. Было изучено, что катализаторы, приготовленные нанесением на оксидный носитель соли меди (II) методом пропитки и восстановленные в токе водорода, являются перспективными для получения ацетальдегида из этанола [8].

Однако, изменение состояния ионов меди при нагревании и в процессе восстановления остается предметом дискуссий. Таким образом, целью нашего исследования стало применение метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для наблюдения состояния ионов меди *in situ* в системах с подложками на основе оксидов Al-Zr-Ce, прокаленными при различных температурах.

Экспериментальная часть

Сложнооксидная система, которая использовалась в качестве носителя, была синтезирована золь-гель методом из растворов $Al(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$ и $Ce(NO_3)_3$. Полученная основа содержала в весовых процентах 4 % Al_2O_3 - 15,4 % CeO_2 - 80,6 % ZrO_2 ($\rho = 9,44$ г/см³) [9]. Конечная температура синтеза порошка составляла 180 °С.

Образец разделили на 2 части и прокалили при разной температуре - 500 °С и 950 °С в течение часа. Были введены обозначения для образцов - A5CZ-500 и A5CZ-950 соответственно.

Модифицирование медью методом пропитки производили в насыщенном растворе меди $Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$ марки ч.д.а. В результате, были получены образцы $Cu^{2+}/ACZ-500$ и $Cu^{2+}/ACZ-950$.

Восстановление медь-нанесенных образцов проводилось в токе H_2 из баллона в течение 1 ч при температуре 400 °С, скорость потока водорода составляла (25 см³/мин). Восстановленные образцы обозначили, как $Cu/ACZ-500$ и $Cu/ACZ-950$.

Восстановленные в токе H_2 образцы $Cu/ACZ-500$ и $Cu/ACZ-950$ перенесли в реактор для катализа, находящимся в инертной среде. Для тестирования каталитической активности в газофазном превращении этанола использовали проточную установку с анализом веществ на газовом хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000”.

Таким образом, были получены образцы после катализа $Cu/ACZ-500$ -ПК и $Cu/ACZ-950$ -ПК. Затем, образцы были перенесены в инертной атмосфере аргона в ампулы и помещены в резонатор ЭПР спектрометра.

Спектры ЭПР были записаны на спектрометре X-диапазона Bruker EMX-6/1 (9,5 ГГц) с ER 4131VT Variable Temperature Accessory от 20 °С до 260 °С с шагом в 20 °С.

Обсуждение результатов

Основной задачей нашего исследования было изучить поведение меди на оксидных носителях одного состава, но разной температуры синтеза

методом ЭПР. Для этого в первую очередь были изучены оксидные носители A5CZ-950 и A5CZ-500 без меди. Как и ожидалось, на всем диапазоне температур не было зафиксировано сигналов, отвечающих парамагнитным ионам.

Далее нами были сняты ЭПР-спектры образцов после нанесения меди методом пропитки и сушки. ЭПР-исследование образцов $5\text{Cu}^{2+}/\text{A5CZ-950}$ и $5\text{Cu}^{2+}/\text{A5CZ-500}$ показало наличие ионов Cu^{2+} , представляющих собой согласно литературным данным [10] как изолированные ионы (Рис. 1, красная стрелка) с $g_{\parallel} \sim 2,35$, так и кластеры ионов меди (Рис. 1, оранжевый круг) с $g_{\parallel} \sim 2,13$. При нагревании с 293 до 373К для образца $5\text{Cu}^{2+}/\text{A5CZ-950}$ наблюдается уменьшение концентрации изолированных ионов и увеличение концентрации кластеров из Cu^{2+} , тогда как для $5\text{Cu}^{2+}/\text{A5CZ-500}$ имеет место уменьшение количества кластеров и увеличение количества изолированных Cu^{2+} . При дальнейшем повышении температуры для $5\text{Cu}^{2+}/\text{A5CZ-950}$ концентрация изолированных ионов продолжает уменьшаться, а количество кластеров увеличивается, доходя до максимума при температуре 473К и далее уменьшаясь, при нагревании до 533К. Для образца $5\text{Cu}^{2+}/\text{A5CZ-500}$, повышение температуры с 373К до 533К не оказывает влияния на количество изолированных Cu^{2+} , что говорит об устойчивости образовавшихся ионов.

Восстановление образца $5\text{Cu}^{2+}/\text{A5CZ-950}$ в токе водорода привело к исчезновению кластеров Cu^{2+} и образованию изолированных ионов. Данные ионы при нагревании переходят в кластеры и, затем, в CuO , не видимый ЭПР методом. При повышении температуры, в ЭПР спектре восстановленного образца $5\text{Cu}^{2+}/\text{A5CZ-500}$ происходит появление изолированных ионов и кластеров меди (II), которые могут возникать из-за окисления меди Cu(I) и Cu(0) кислородом сложнооксидной подложки.

Спектры ЭПР для образцов $5\text{Cu}/\text{A5CZ-500-ПК}$ и $5\text{Cu}/\text{A5CZ-950-ПК}$, восстановленных реакционной средой (реакционным водородом), также, как и после восстановления, содержали изолированные ионы меди и сигнал с g – фактором $\sim 2,45$, предположительно от ионов Cu^{2+} , находящихся около Ce^{3+} [11]. При повышении температуры нагрева образца $5\text{Cu}/\text{A5CZ-950-ПК}$ наблюдалось образование широкой линии с g – фактором $\sim 2,06$, которая может указывать на наличие агрегированных ионов меди (II). Сужение сигнала широкой линии с g – фактором $\sim 2,45$ для образца $5\text{Cu}/\text{A5CZ-500-ПК}$ предположительно может говорить о том, что Cu^{2+} находится рядом с парамагнитными ионами Ce^{3+} . При повышении температуры парамагнетизм ионов Ce^{3+} уменьшается согласно закону Кюри-Больцмана, что влияет на ширину ЭПР сигнала от ионов меди (II).

Также для образцов после катализа наблюдается интенсивный сигнал от радикалов в аморфном угле (g - фактор $\sim 2,00$) [12]. Полный ЭПР спектр для образцов $5\text{Cu}/\text{A5CZ-500-ПК}$ и $5\text{Cu}/\text{A5CZ-950-ПК}$ приведен на рисунке 2.

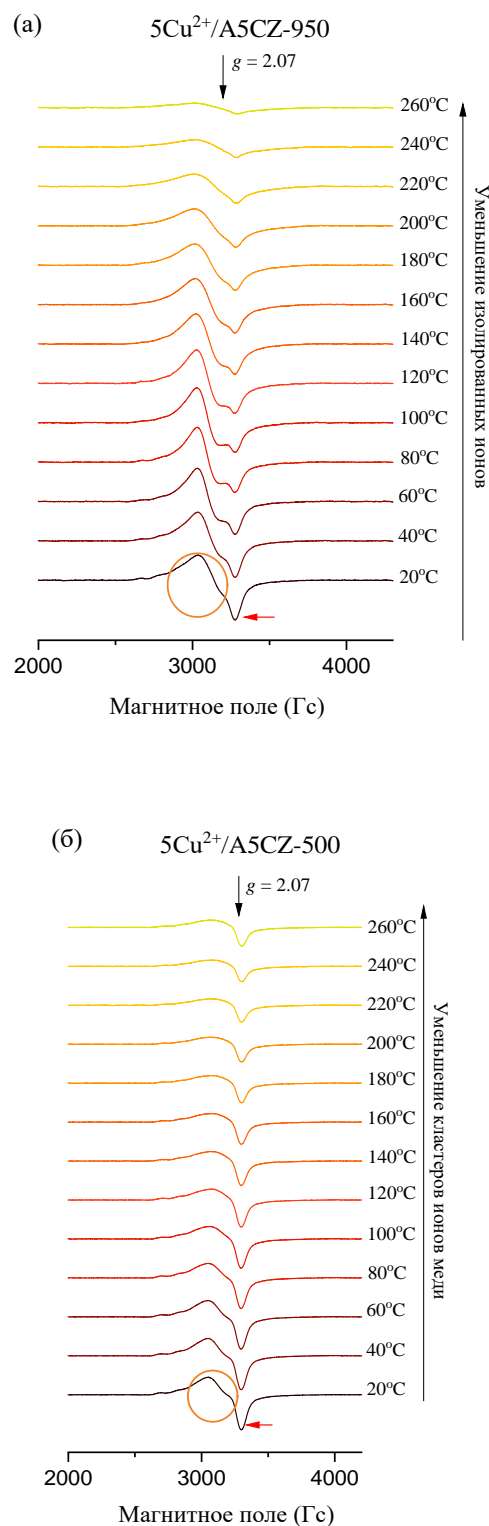


Рис. 1. ЭПР спектры для образцов $5\text{Cu}^{2+}/\text{A5CZ-950}$ и $5\text{Cu}^{2+}/\text{A5CZ-500}$ при различных температурах

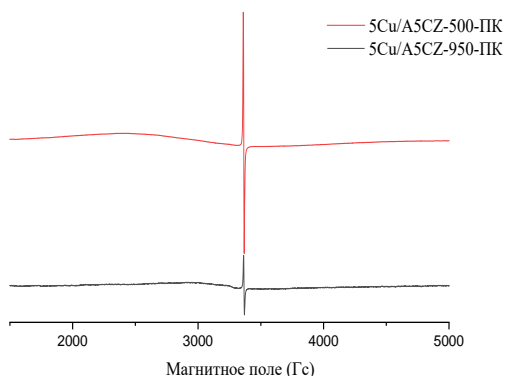


Рис.2. Сравнение интенсивностей сигнала в аморфном угле для образцов после катализа

Интересно было оценить степень зауглероживания поверхности образцов 5Cu/A5CZ-950-ПК и 5Cu/A5CZ-500-ПК после каталитического эксперимента, так как сигнал от аморфного угля детектировался на обоих образцах вне зависимости от температуры синтеза их носителя. Интенсивность сигнала была соотнесена с фактической массой образцов, полученной после катализа для количественной оценки (Рис. 2). Как видно, количество радикалов в аморфном угле значительно выше для образца 5Cu/A5CZ-500-ПК, то есть высокотемпературная обработка носителя позволяет уменьшить степень зауглероживания. Данные подсчета площадей сигналов для образцов 5Cu/A5CZ-950-ПК и 5Cu/A5CZ-500-ПК при температурах 120 °C и 220 °C представлены в таблице 1. Таким образом, зауглероживание на образце 5Cu/A5CZ-500-ПК в 3 раза больше, чем на 5Cu/A5CZ-950-ПК при температуре 120 °C и в 3.5 раза при 220 °C.

Табл. 1. Двойной интеграл сигнала от радикалов в аморфном угле

	120 °C	220 °C
5Cu/A5CZ-500-ПК	6.89E+11	4.47E+11
5Cu/A5CZ-950-ПК	2.28E+11	1.26E+11

Заключение

Таким образом, ходе работы установлено, что неоднородность поверхности сложнооксидной системы носителя влияет на невосстановленную форму меди и препятствует её агрегации и восстановлению. Наши данные показывают, что метод ЭПР позволяет детально исследовать состояние форм Cu^{2+} медь-нанесенных катализаторов на основе сложнооксидных систем в зависимости от фазового состава носителя, температуры, а также действия реакционной среды в ходе катализа.

Список литературы

1. D. W. Jeong, W. J. Jang, H. S. Na, J. O. Shim, A. Jha, H. S. Roh, J. Ind. Eng. Chem. 2015, 27, 35–39.
2. A. G. Sato, D. P. Volanti, I. C. De Freitas, E. Longo, J. M. C. Bueno, Catal. Commun. 2012, 26, 122–126.
3. H. M. Yang, M. K. Chan, Catal. Commun. 2011, 12, 1389–1395.
4. G. V. Sagar, P. V. R. Rao, C. S. Srikanth, K. V. R. Chary, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 13881–13888.
5. H. A. Dabbagh, M. Zamani, Appl. Catal. A Gen. 2011, 404, 141–148.
6. Q. Dong, S. Yin, C. Guo, T. Sato, Nanoscale Res. Lett. 2012, 7, 2–6.
7. P. S. Roy, J. Song, K. Kim, J. M. Kim, C. S. Park, A. S. K. Raju, J. Ind. Eng. Chem. 2018, 62, 120–129.
8. A. I. Zhukova, S. G. Chuklina, S. A. Maslenkova, Catal. Today 2021, 379, 159–165.
9. L. I. Podzorova, A. A. Il'icheva, N. A. Mikhailina, V. Y. Shevchenko, D. S. Bashlykov, G. V. Rodicheva, L. I. Shvorneva, Inorg. Mater. 2001, 37, 51–57.
10. Labaki M. [и др.]. Influence of the preparation method on the activity and stability of copper – zirconium catalysts for propene deep oxidation reaction // Colloids and Surfaces A: Physicochem. 2003. (227). С. 63–75.
11. J. Soria, J.C. Conesa A. M.-A. and J. M. C. ESR study of the clustering of Cu ions on the ceria surface in impregnated CuO/CeO_2 // Solid state ionics. 1993. (63–65). С. 755–761.
12. Nicholas A. Spencer, Evert J. Ditzel J. S. J. H. and S. S. Radicals in Carbonaceous Residue Deposited on Mordenite from Methanol // Journal of Materials Chemistry A. 2016. С. 1–25.

УДК 544.47

Шлома Д.И., Пичкунов Н., Дураков С.А., Флид В.Р.

Каталитическое арилирование напряженных карбоциклических структур норборненового ряда на цеолитных и алюмосиликатных катализаторах

Шлома Диана Игоревна - магистрант 1-го года обучения кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина; dianashl@yandex.ru

Пичкунов Николай – аспирант 1-го года обучения кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина; spikeswc@mail.ru

Дураков Сергей Алексеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии имени И.П. Алимарина; s.a.durakov@mail.ru

Флид Виталий Рафаилович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина; vitaly-flid@yandex.ru

ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет" Россия, Москва, 119454, , Проспект Вернадского, дом 78.

В статье рассмотрено изучение процесса арилирования норборненовых производных в присутствии цеолитных и алюмосиликатных катализаторов различного типа. В результате исследований были установлены оптимальные условия проведения процесса приводящие к высоким выходам целевых продуктов.

Ключевые слова: арилирование, алкилирование, цеолиты, алюмосиликаты, норборнен, алкиларены

CATALYTIC ARYLATION OF STRAINED CARBOCYCLIC COMPOUNDS OF THE NORBORNENE SERIES ON ZEOLITE AND SILICA-ALUMINA CATALYSTS

Shloma D.I., Pichkunov N., Durakov S.A., Flid V.R.

MIREA — Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russian Federation

The article discusses the research of the process of norbornene derivatives arylation in the presence of zeolite and silica-alumina catalysts of various types. As a result of the research, the optimal process conditions leading to the high yields of target products were established.

Keywords: arylation, alkylation, zeolites, silica-alumina, norbornene, alkylarenes

Введение

Соединения, содержащие норборненовые (НБН) фрагменты являются важными объектами органической химии в виду их уникальных свойств. НБН и некоторые их простейшие производные имеют надежную сырьевую базу, поскольку образуются из крупнотоннажных продуктов переработки нефти или угля. НБН и его производные находят применение в различных областях науки и техники, а использование каталитических методов и подходов позволяет синтезировать различные субстраты с новыми уникальными свойствами [1]. Тем не менее, в литературе чаще всего встречаются синтезы карбоциклических соединений на базе НБН и НБД связанные с использованием гомогенного металлокомплексного катализа, ввиду его высокой селективности. Однако, для повышения технологичности данных процессов необходимы доступные, надежные и технологичные способы селективного синтеза мономеров НБН с использованием гетерогенных катализаторов [2].

Одним из интересных процессов, реализуемых с участием НБН и производных, является их каталитическое арилирование, которое позволяет в одну стадию вводить фенильные заместители в их углеродный скелет.

Целью данной работы является установление закономерностей протекания реакции арилирования НБН и его производных с

использованием цеолитных и алюмосиликатных гетерогенных катализаторов.

Экспериментальная часть

В качестве катализатора использовались: цеолиты и алюмосиликаты строения ASM-323, ASM-324, HYmmm, HZSM-5mmm.

Все эксперименты проводились в термостатируемых реакторах, в которые загружали растворитель, норборненовое производное и катализатор в количестве до 10 мас.% по норборнену. Ампулу помещали в автоклав нагревали при температуре 70-80°C в течение 8 часов. Продукты выделяли с использованием вакуумной перегонки или колоночной хроматографии. Конверсию норборнена и состав продуктов определяли с помощью ГХ-ПИД, ГХ-МС и ¹H, ¹³C-ЯМР.

В результате проведенных исследований установлено, что основным продуктом реакции являются 2-фенилнорборнаны (рис. 1). Основными побочными продуктами реакции являются ранее полученные трицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан и его производные, димеры бис-2,2'-норборнилдена и тримеры [2]. При этом все соединения образуются с образованием преимущественно *экзо*-изомеров в условиях проведения процесса. Реакция протекает с высокой конверсией НБН производных и высокой селективностью (до 95%) по целевым субстратам.

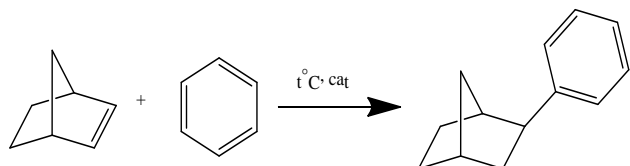


Рис. 1 Схема реакции взаимодействия норборнена с бензолом с образованием 2-фенилбicyclo[2.2.1]гептана

Установлено, что наибольшие выходы по целевым продуктам проявляют цеолиты с «мягкими» кислотными центрами, при этом активность

катализатора напрямую зависит от их числа в цеолите (табл. 1).

Также исследована возможность арилирования норборнена с использованием различных ароматических соединений (табл.2). Установлено, что в реакцию с трудом вступают реагенты, содержащие электроноакцепторные группировки (например, $-\text{NO}_2$) и не вступают реагенты, содержащие группировки, способные связывать кислоты Льюиса (например, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$). В ином случае в зависимости от количества и положения заместителей образуется смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-замещённых аренов равновесного состава;

Таблица 1. Количество «слабых» и «сильных» кислотных центров (мкмоль $\text{NH}_3/2$) в образцах по данным ТПД предварительно адсорбированного NH_3

Образец	«Слабые» ^a кислотные центры	«Сильные» ^b Кислотные центры	Суммарное количество кислотных центров
ASM-323	188	43	231
ASM-324	185	48	233
HУmmm	766	487	1253
HMORmmm	586	279	865
HZSM-5mmm	423	286	709

^a - количество десорбированного NH_3 (мкмоль/г) в интервале температур от 100 до 350^oC

^b - количество десорбированного NH_3 (мкмоль/г) в интервале температур от 350 до 550^oC

Таблица 2. Выходы основного продукта реакции при взаимодействии НБН с различными ароматическими соединениями

Арен	Выход, %
Бензонитрил	-
<i>N,N</i> -диметиланилин	-
Динитробензол	60
Бензиловый спирт	60
О-крезол	80
Фенол	70
Толуол	90

Таким образом, на основании полученных данных предварительно сделано предположение, что механизм процесса с использованием цеолитов аналогичен механизму реакции алкилирования ароматических соединений по Фриделю-Крафтсу. Оптимальные условия проведения процесса представлены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры оптимальных условий для реакции арилирования

Параметр	Значение
Катализатор	ASM-323 или HУmmm
Растворитель	В среде алкильного растворителя или самого арила
Температура	60-70 ^o C для ASM-323 и 80-100 ^o C для HУmmm
Давление	Атмосферное
Атмосфера	Воздух

Заключение

В результате проведенных исследований впервые показана возможность гетерогенно-каталитического арилирования норборненов в относительно мягких условиях, разработаны и оптимизированы условия синтеза целевых продуктов. Определены критерии, позволяющие осуществлять направленный отбор субстратов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-00123)

Список литература

- Li, C., Liu, L., Fu, X., et al. Norbornene in Organic Synthesis // Synthesis. 2018. V. 50. № 15. P. 2799–2823.
- Grigor'eva, N.G., Bubennov, S.V., Khalilov, L.M., et al. Dimerization of norbornene on zeolite catalysts // Chin. J. Catal. 2015. Vol. 36. P. 268–273.

УДК 547.661

Юрьев Д.Ю., Хамдун Н., Белякина П.С., Ткаченко С.В., Ощепков М.С.

Синтез и изучение спектрально-люминесцентных свойств производных 1,8-нафталимида, содержащих первичную аминогруппу

Юрьев Данил Юрьевич – аспирант 2-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; iurev.d.i@muctr.ru

Хамдун Нажах – магистр 2-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; nanahamdoun@hotmail.com

Белякина Полина Сергеевна – магистр 2-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; polina.beliakina@yandex.ru

Ткаченко Сергей Витальевич – к.х.н., доцент кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; tkachenko.s.v@muctr.ru

Ощепков Максим Сергеевич – д.х.н., заведующий кафедрой химии и технологии биомедицинских препаратов; oshchepkov.m.s@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены методы получения новых производных 1,8-нафталимида, содержащих свободную аминогруппу как при имидном атоме азота нафталимидного ядра, так и в 4-ом положении ароматического кольца, которые могут быть использованы для последующей ковалентной модификации сополимера молочной и гликолевой кислот. Описаны методики синтеза флуоресцентных маркеров, содержащих морфолиновый, этилендиаминовый и гексаметилендиаминовый заместители, для проведения исследований по биовизуализации с применением флуоресцентной микроскопии.

Ключевые слова: 1,8-нафталимид, сополимер молочной и гликолевой кислот, флуоресцентная микроскопия

SYNTHESIS AND STUDY OF SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF 1,8-NAPHTHALIMIDE DERIVATIVES CONTAINING A PRIMARY AMINO GROUP

Yuriev D.Y., Hamdoun N., Belyakina P. S. Tkachenko S.V., Oshchepkov M.S.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses methods for the preparation of new derivatives of 1,8-naphthalimide containing free amino groups both at the imide nitrogen atom of the naphthalimide ring and at the 4-position of the aromatic ring, which can be used for the subsequent covalent modification of the copolymer of lactic acid and glycolic acid. The methods for the synthesis of fluorescent markers containing morpholine, ethylenediamine and hexamethylenediamine substituents are described for the study of biosensors by means of fluorescence microscopy.

Key words: 1,8-naphthalimide, copolymer of lactic and glycolic acids, fluorescence microscopy

Введение

В настоящее время для лечения широкого ряда социально-значимых заболеваний особое внимание исследователей получило использование систем адресной доставки лекарственных препаратов, которые обеспечивают эффективное достижение высокой концентрации молекул лекарственных веществ в терапевтической мишени, а также открывают перспективы развития персонализированной медицины [1-4]. В качестве полимерной основы таких систем может выступать биосовместимый и биоразлагаемый сополимер молочной и гликолевой кислот (poly(lactic-co-glycolic acid), PLGA) [5-7], используемый для создания лекарственных препаратов. Особенностью использования PLGA является его минимальная токсичность и возможность контроля скорости высвобождения лекарственного средства из наночастиц. По данным 2016 года на фармацевтическом рынке США присутствовало 15 препаратов, содержащих в своём составе PLGA [8].

Флуоресцентная визуализация является одним из наиболее востребованных методов изучения распределения систем доставки в опытах *in vitro* и *in*

vivo, поскольку позволяет осуществлять наблюдение до 6 разных типов люминесцентных объектов одновременно, а также позволяет получать самый большой объем информации за один эксперимент. Одним из наиболее перспективных направлений в данной области является использование методик сверхвысокого разрешения, таких как STORM, (F)PALM, STED, N-SIM.

Производные 1,8-нафталимида представляют собой важное семейство органических люминофоров, широко используемых в качестве красителей, оптических отбеливателей, противоопухолевых агентов, а также флуоресцентных маркеров для синтетических полимеров и текстильных материалов [9]. Создание новых флуорофоров, содержащих свободную аминогруппу для конъюгации с различными молекулами, особенно важно в настоящее время в связи с малой доступностью зарубежных флуоресцентных маркеров, используемых для визуализации средств адресной доставки лекарственных веществ [10]. Введение первичной аминогруппы в 1,8-нафталимид может быть осуществлено двумя способами: по реакции ацилирования различных диаминов или по реакции

ароматического нуклеофильного замещения атома галогена в 4-ом положении.

Таким образом, целью работы является синтез и изучение спектрально-люминесцентных свойств производных 1,8-нафталимида, содержащих первичную аминогруппу как при имидном атоме азота нафталимидного ядра, так и в 4-ом положении ароматической системы, для ковалентной модификации сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA).

Экспериментальная часть

В рамках представленной работы были получены новые производные 1,8-нафталимида, содержащие концевую аминогруппу при имидном атоме азота и в 4-ом положении нафталимидного кольца – соединения **10-15** (Рисунок 1). Синтез целевых красителей осуществлялся в несколько стадий. В качестве исходного вещества был выбран 4-хлор-1,8-нафталевый ангидрид **1**. Для получения соединений **10-11** сначала вводили морфолиновый заместитель в 4-ое положение ядра с получением продукта **5**, а затем проводили реакцию ацилирования этилендиамином **8** или гексаметилендиамином **9** в этиловом спирте. Для очистки соединений было использовано градиентное элюирование смесью хлористый метилен – метанол от 0 до 10 % спирта. В результате были получены целевые продукты 10-11 с выходами 56 и 52 % соответственно.

Для получения флуорофоров, содержащих аминогруппу в 4-ом положении, сначала проводили реакцию ацилирования этаноламина **3** и 4-(2-аминоэтил)морфолина **4** в этиловом спирте, а далее замещали атом хлора на этилендиамин **8** и гексаметилендиамин **9** в диметилформамиде – полярном апротонном растворителе, который способствует эффективному протеканию реакций ароматического нуклеофильного замещения галогена на аминогруппу. Синтез соединений проводили при $T = 135^\circ\text{C}$

$= 135^\circ\text{C}$ в течение 18 часов в избытке этилендиамина. Растворитель удаляли под вакуумом, а маслообразный продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле. Для очистки соединений **12-13** было использовано градиентное элюирование смесью хлористый метилен – метанол от 0 до 10 % спирта. Для выделения соединений **14-15** было использовано градиентное элюирование смесью гексан:ацетон в соотношении 1:2 с добавлением 1 об.% водного раствора аммиака. Добавление основания обусловлено тем, что в ходе реакции возможно образование по свободной аминогруппе гидрохлорида, что впоследствии может повлиять на конъюгирование флуорофора с сополимером молочной и гликолевой кислот. В результате были получены продукты 12-13 с выходами 60 и 56 % и 14-15 с выходами 45 и 50 %.

Все вещества были охарактеризованы методом ^1H -ЯМР спектроскопии. Невысокие выходы продуктов могут быть объяснены протеканием побочной реакции, приводящей к образованию симметричного продукта дизамещения по обеим аминогруппам этилендиамина и гексаметилендиамина.

На следующем этапе работы были изучены спектрально-люминесцентные свойства флуорофоров **10** и **12** в хлористом метиле, диметилсульфоксиде и воде. Обе группы соединений обладают максимумом длины волны поглощения в области 400 нм, максимумом длины волны флуоресценции в области 550 нм, что соответствует зеленой области спектра. Квантовые выходы флуорофоров в воде оказались на порядок меньше, чем в дихлорметане и диметилсульфоксиде, что может быть связано с возникновением скрученного состояния с переносом заряда. Спектрально-люминесцентные свойства соединений **10** и **12** приведены в Таблице 1.

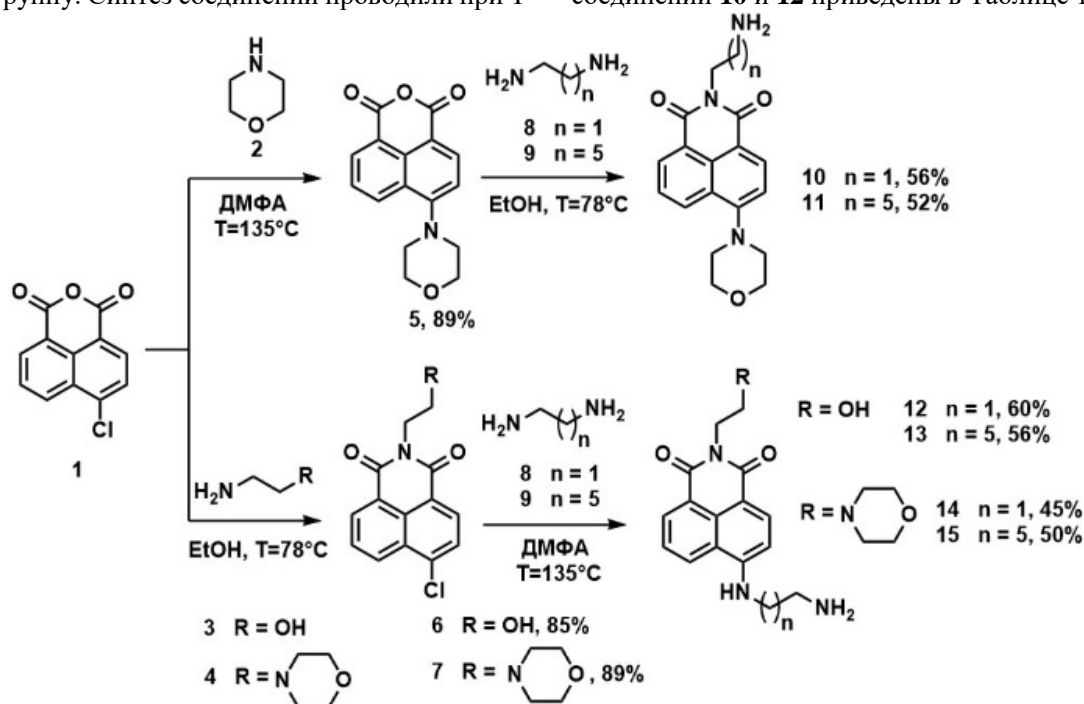
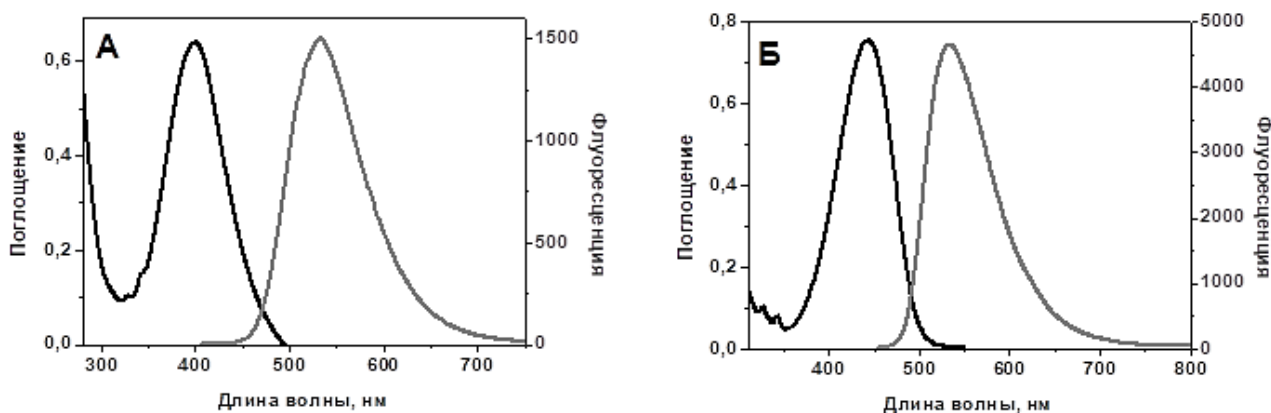


Рисунок 1. Общая схема синтеза производных 1,8-нафталимида

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства флуорофоров **10** и **12** в различных средах, 25 °С

Флуорофор	$\lambda^{\text{погл}}$, нм	$\lambda^{\text{фл}}$, нм	$\varepsilon, \frac{\text{л}}{\text{моль} \times \text{см}}$	$\Phi_{\text{фл}}$, %
Хлористый метилен				
10	394	532	12 200	64,3
12	433	524	13 600	63,0
ДМСО				
10	400	533	14 000	8,2
12	443	533	14 200	9,1
Вода				
10	400	565	14 300	1,0
12	452	559	13 400	1,2

Рисунок 2. Спектры поглощения и флуоресценции флуорофоров **10** и **12** в ДМСО. Концентрация [**10**] – 20 мкг/мл, концентрация [**12**] – 50 мкг/мл

На Рисунке 2 представлены спектры поглощения и флуоресценции флуорофоров **10** и **12** в ДМСО. Спектры характеризуются высокой симметрией длинноволновой полосы поглощения, что совместно с данными ^1H -ЯМР спектроскопии свидетельствует о чистоте полученных соединений.

Далее была проведена реакция конденсации производных **10** и **12** с сополимером молочной и гликолевой кислот (PLGA) с образованием конъюгатов, из которых будут получены флуоресцентные наночастицы.

В качестве основного полимера, использовавшегося в работе, был выбран сополимер с соотношением лактид:гликолид 50:50, содержащий свободные терминальные карбоксильные группы, доступные для ковалентной модификации, в основе которой лежит реакция аминирования. В качестве аминов были использованы упомянутые выше флуоресцентные производные **10** и **12**. Условия всех реакций были сходными: полимер активировался во всех случаях N' -(3-диметиламинопропил)- N -этилкарбодиимидом (EDC) и N -гидроксисукцинимидом (NHS). В качестве основания были использованы каталитические количества диизопропилэтиламина (DIPEA). Следующим этапом работы является получение флуоресцентных

наночастиц и проведение исследований *in vitro* по изучению их распределения.

Представленные производные 1,8-нафталимида, содержащие терминальную аминогруппу, были выбраны потому, что являются достаточно доступными синтетически, а также обладают спектральными характеристиками, предполагающими возможность их использования для биовизуализации и других биомедицинских исследований.

Заключение

Таким образом, было синтезировано два ряда флуорофоров на основе 1,8-нафталимида, содержащих первичную аминогруппу как при имидном атоме азота нафталимидного ядра, так и в 4-ом положении ароматической системы. Полученные соединения могут найти применение в качестве меток в исследованиях по биовизуализации при проведении широкого ряда медико-биологических исследований

Благодарности
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (FSSM-2022-0003).

Список литературы

1. Pratiwi F. W., Kuo C. W., Chen B.-C. Recent advances in the use of fluorescent nanoparticles for bioimaging. // *Nanomedicine (Lond.)*. – 2019. – VOL. 14. – №. 13. – P. 1759–1769.
2. Lin Z. P. Macrophages Actively Transport Nanoparticles in Tumors After Extravasation // *ACS Nano*. American Chemical Society. – 2022. – Vol. 16. – № 4. – P. 6080–6092.
3. Hoshyar N. The effect of nanoparticle size on in vivo pharmacokinetics and cellular interaction // *Nanomedicine (Lond.)*. – 2016. – Vol. 11. – № 6. – P. 673–692.
4. Lukinavičius G. Fluorescent dyes and probes for super-resolution microscopy of microtubules and tracheoles in living cells and tissues // *Chem. Sci*. The Royal Society of Chemistry. – 2018. – Vol. 9. – № 13. – P. 3324–3334.
5. Gentile P. An overview of poly(lactic-co-glycolic) acid (PLGA)-based biomaterials for bone tissue engineering // *Int J Mol Sci*. – 2014. – Vol. 15. – № 3. – P. 3640–3659.
6. Kapoor D. et al. PLGA: A unique polymer for drug delivery // *Therapeutic delivery*. 2015. Vol. 6. P. 41–58.
7. Essa D. The Design of Poly(lactide-co-glycolide) Nanocarriers for Medical Applications // *Front. Bioeng. Biotechnol. Frontiers*. – 2020. – Vol. 1. – P. 345–467.
8. Makadia H. K., Siegel S. J. Poly Lactic-co-Glycolic Acid (PLGA) as Biodegradable Controlled Drug Delivery Carrier. // *Polymers (Basel)*. – 2011. – Vol. 3. – №3. – P. 13377–1397.
9. Oshchepkov M. S., Semyonkin A.S., Melnikov P. A., Tkachenko S. V. Microflow synthesis of fluorescent markers based on 1,8-naphthalimide for polylactide nanoparticles and bioimaging. // *Mendeleev Communications*. – 2020. – Vol. 30. – №6. – P. 747–749.
10. Chen Z. Xu Y., Qian X. Naphthalimides and analogues as antitumor agents: A review on molecular design, bioactivity and mechanism of action. // *Chinese Chemical Letters*. – 2018. – Vol.29. – №12. – P. 1741–1756.

УДК 546.74

Фесик Е.В., Гусева Е.В.

Получение высокодисперсного никеля в водных аммиачно-щелочных растворах (автоклавные условия)

Е.В. Фесик

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047, e-mail: fesik.e.v@muctr.ru

Е.В. Гусева

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015, e-mail: leylaha@mail.ru

Исследован процесс получения высокодисперсного никеля путем восстановления $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ в водных аммиачно-щелочных растворах при 190 °С в автоклавных условиях. Методами РФА, СЭМ, ЭДС, ЛДС изучен твердый продукт - черный порошок, который представлен одной фазой – металлическим никелем. Частицы сферической формы до 1 мкм, образующие крупные агломераты до 2-3 мкм. Результаты работы способствуют развитию стратегического направления металлургической промышленности и могут быть положены в основу получения порошков никеля в одну стадию без привлечения дополнительных восстановителей.

Ключевые слова: металлический никель, гексаамминникеля(II) хлорид, автоклавные условия

SYNTHESIS OF FINELY DISPERSED NICKEL IN AQUEOUS AMMONIA-ALKALINE SOLUTIONS (AUTOCLAVE CONDITIONS)**E.V. Fesik¹, E.V. Guseva²**¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Muskaya sq., 9, Moscow, 125047, e-mail: fesik.e.v@muctr.ru² Kazan National Research Technological University, st. Karla Marksa, 68, Kazan, 420015, e-mail: leylaha@mail.ru

The process of producing finely dispersed nickel by reducing $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ in aqueous ammonia-alkaline solutions at 190 °C under autoclave conditions has been studied. Using XRD, SEM, EDS, and LDS methods, a solid product was studied - black powder, which is represented by one phase - metallic nickel. Spherical particles up to 1 micron, forming large agglomerates up to 2-3 microns. The results of the work contribute to the development of the strategic direction of the metallurgical industry and can be used as the basis for the production of nickel powders in one stage without the use of additional reducing agents.

Key words: metallic nickel, hexaamminnickel(II) chloride, autoclave conditions

Введение. В последние два десятилетия проведены обширные исследования по синтезу дисперсных порошков никеля в связи с их потенциальным применением в оптических, электронных, каталитических, магнитных материалах и т. д. [1–3]. При этом разработаны различные виды синтетических методов: химическое осаждение из паровой фазы, сонохимическое разложение, гидротермальные и микроволново-гидротермальные методы, полиоловый процесс и контролируемое химическое восстановление электрохимическим восстановлением для получения тонкодисперсных порошков никеля [1, 4].

Среди этих методов интенсивно исследуется химическое восстановление солей никеля, таких как $NiCl_2$ и $NiSO_4$, сильными восстановителями в водном растворе не только из-за экономических, но и из-за технологических аспектов, таких как лучший структурный контроль на микроскопическом уровне, невысокая температура и простота синтеза. В качестве восстановителя обычно используются гидразин и боргидрид щелочного металла. Первый более широко используется в качестве восстановителя для получения наночастиц металлов, однако при этом проведение экспериментов в

открытой системе требует значительного избытка восстановителя. В случае боргидрида щелочного металла образуются бориды катионов восстанавливаемого металла, особенно в водных системах. Авторы работ [4, 5] показали, что в автоклавных условиях никель количественно восстанавливается при избытке восстановителя не более 50%, в то время как в открытой системе требуется избыток восстановителя в десятки, а то и в сотни раз больше.

Для получения высокодисперсных частиц никеля в настоящей работе использован метод автоклавного термоллиза комплексных аммиакатов цветных и благородных металлов. Метод отличается простотой аппаратного оформления, высокой эффективностью использования реагентов, позволяя контролировать параметры процесса, экологичен и имеет невысокие затраты по времени.

Цель работы заключается в исследовании возможности получения высокодисперсного порошка никеля методом автоклавного термоллиза $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$.

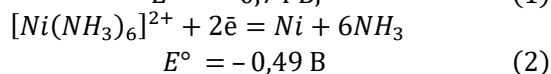
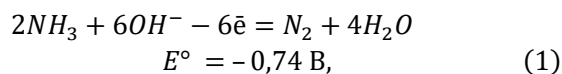
Экспериментальная часть. Эксперименты проводили в фторопластовых автоклавах, конструкция которых и методика проведения экспериментов представлены в работах [6, 7]. Все

реагенты, используемые в настоящей работе, имели квалификацию не ниже ч.д.а. Синтез исходного $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ проводили по известной методике [8], идентификацию проводили на элементном анализаторе FlashEA 1112 (Thermo Finnigan Italia S.p.A., Италия). Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Морфологию поверхности и энергодисперсионную спектроскопию проводили на микроскопе JEOL jsm-6000 (JEOL Ltd., Япония), микроанализатор - JEOL JED-2300. Размеры частиц полученного порошка исследовали методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе размера частиц LS13320MW («Beckman Coulter», США). Содержание никеля в растворах определяли атомно-абсорбционной спектрометрией AAnalyst – 400 (PerkinElmer, США).

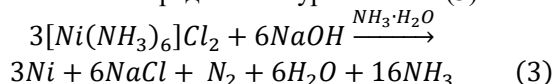
Обсуждение результатов. По данным элементного анализа содержание азота и водорода в синтезированном соединении соответствует их количеству в $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$:

	N	H
Вычислено, %	36,26	7,83
Найдено, %	36,69	7,74

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для полуреакций (1) и (2):



Следовательно, восстановление никеля аммиаком в щелочных растворах до металлического никеля термодинамически возможно, а процесс схематично можно представить уравнением (3):



Количество никеля, оставшегося в растворе после автоклавных экспериментов, определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии, во всех случаях степень восстановления никеля выше 97%.

В ходе проведения экспериментов по получению металлического никеля из $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ в автоклавных условиях из аммиачно-щелочных растворов при температуре 190 °С получены чёрные порошки, размер частиц которых, определяли методом дифракционного светорассеяния. На рисунке 1 приведены гистограммы распределения частиц по размерам.

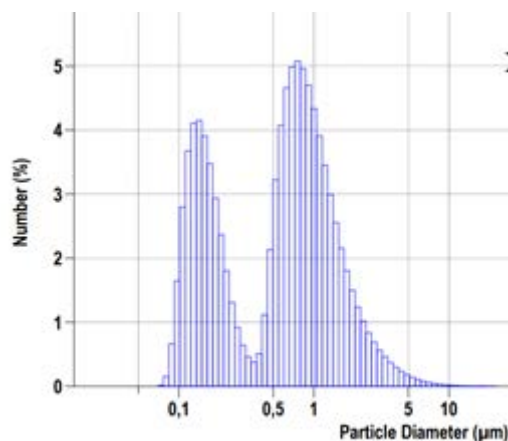


Рисунок 1. Гистограммы распределения частиц порошка никеля по размерам

Из гистограммы следует, что имеется два вида частиц: 100-400 нм (33%) и 400 нм до 2 мкм. Причем, последние, вероятно, образованы более мелкими частицами.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рисунк 2), полученные частицы никеля имеют сферическую форму до 1 мкм и образуют крупные агломераты до 2-3 мкм, что согласуется с данными дифракционного светорассеяния.

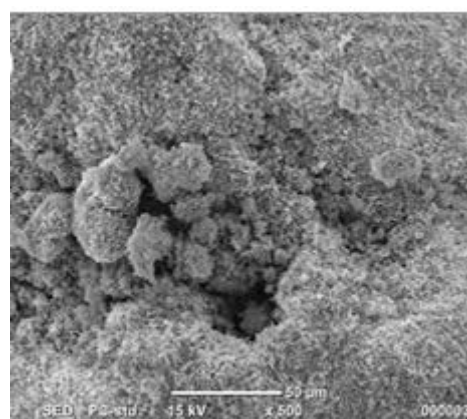
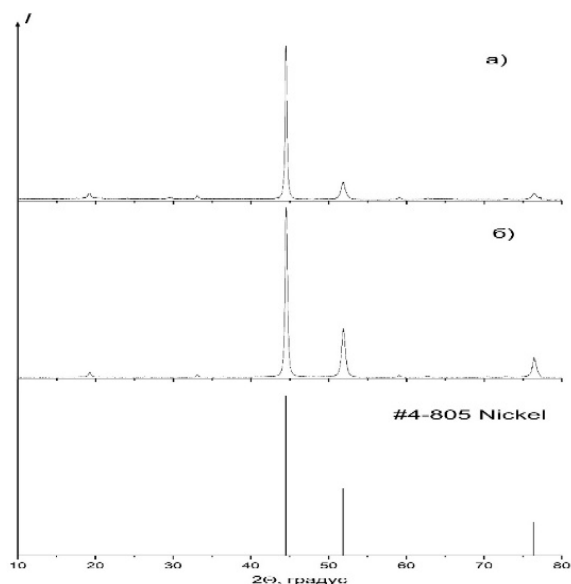


Рисунок 2 СЭМ-изображения частиц никеля, полученных в аммиачно-щелочном растворе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ в автоклавных условиях (190 °С).

Образцы порошков исследованы методом рентгенофазового анализ (РФА). Сравнение рентгенограмм образцов с карточкой никеля (№ 4-805) базы данных ICDDPDF-2, представленное на рисунке 3, показало, что полученные образцы представлены одной фазой - металлическим никелем. Оксидных фаз не обнаружено.

Методом энергодисперсионного анализа (ЭДС) показано, что полученные порошки содержат также незначительное количество кислорода, что, вероятно, объясняется образованием тонкого слоя гидроксида никеля (несколько атомных слоев), как было показано авторами работы [4].



Заключение

На основании проведенных исследований и полученных результатов показано, что восстановление никеля из аммиачно-щелочных растворов в автоклавных условиях (190°C, 150 мин.) можно проводить без дополнительных восстановителей (гидразин). Подобраны условия, при которых выход твердой фазы составляет более 97%. Средний размер частиц порошка, полученного из $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ составляет 640 нм, порошок является высокодисперсным. Сферические частицы размером до одного мкм образуют крупные агломераты сферической формы. Методом РФА установлено, что порошок представлен одной фазой – металлическим никелем. Методом ЭДС показано присутствие некоторого количества кислорода, что может указывать на незначительное содержание оксидов/гидроксидов никеля в порошке.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

Список литературы

- [1] Nuru-Deen Jaji; Hooi Ling Lee; Mohd Hazwan Hussin; Hazizan Md Akil; Muhammad Razlan Zakaria; Muhammad Bisyrul Hafi Othman // *Nanotechnology Reviews*, 2020, № 9: P. 1456–1480. doi:10.1515/ntrev-2020-0109.
- [2] Hemalatha, M.; Suriyanarayanan, N.; Prabahar, S. // *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 2014, V. 125, Is. 8, P. 1962–1966. doi:10.1016/j.ijleo.2013.09.069.
- [3] Shen, Yafei; Chen, Mindong; Sun, Tonghua; Jia, Jinping // *Fuel*, 2015, 159, P. 570–579.
- [4] Белоусов О. В., Борисова Р. В., Белоусова Н. В., Зеер Г. М., Романченко А. С. // *Журнал неорганической химии*, 2021. Т. 66, № 10. С. 1380–1386. doi: 10.31857/S0044457X21100032
- [5] Белоусов О.В., Белоусова Н.В., Гризан Н.В., Большакова О.В. // *Цветные металлы и минералы - 2018 [Электронный ресурс]: Сб. докладов Десятого международного конгресса*, 2018, Красноярск, С.1420–1423.
- [6] Коваленко, Н. Л., Рогин Н. Я., Мальчиков Г. Д. // *Коорд. химия*. - 1985. - Т.11, № 9. - С.1276-1280.
- [7] Фесик Е. В., Гребнев В. В., Мальчиков Г. Д. // *Вест. Сам. ун-та. Естественная серия*. – 2007. – Т. 59, № 9/1. – С. 287–295.
- [8] Брауэр, Г. *Руководство по неорганическому синтезу* – М.: Мир, 1985. – Т. 5. – С. 1789.

УДК 633.358:66.084.6:534-6

Журавлева М.О., Богатов Н.А., Кузнецова Е.Ю., Пентюхин Е.И.

Исследование применения низкочастотного виброакустического воздействия как способа предпосевной обработки семян

РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская площадь, 9 ст1, Россия, e-mail: 210468@muctr.ru

В статье рассматривается низкочастотное виброакустическое воздействие, как способ предпосевной обработки семян. Приведены экспериментальные данные на основании которых сделаны предварительные выводы о фундаментальной возможности применения подобного типа физического воздействия для интенсификации всхожести семян на примере гороха сорта Немчиновский 100.

Ключевые слова: низкочастотное виброакустическое воздействие, семена, барботаж, перемешивание.

Study of the use of low-frequency vibroacoustic influence as a method of pre-sowing seed treatment.

M.O. Zhuravleva, N.A. Bogatov, E.Yu. Kuznetsova, E.I. Pentyukhin

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

The article discusses low-frequency vibroacoustic effects as a method of pre-sowing seed treatment. Experimental data are presented on the basis of which preliminary conclusions are drawn about the fundamental possibility of using this type of physical influence to intensify seed germination using the example of pea variety Nemchinovsky 100.

Keywords: low-frequency vibro-acoustic effect, seeds, barbotage, shaking.

Введение. Предпосевная обработка семян используется с давних времен, она направлена на улучшение посевных качеств семян: чистота (отсутствие примесей других культур, сорняков, битых и поврежденных семян, соломы и т. д.), энергия прорастания, всхожесть, влажность. Предпосевная обработка способствует ускоренному и одновременному прорастанию семян, повышению их всхожести, а также повышению жизнеспособности проростков, выравниванию посевного материала, целенаправленно воздействует на характер роста и развитие растения [1,2]. Барботирование является одним из способов предпосевной обработки семян, механизм которого заключается в активном насыщении кислородом воздуха семян за счет чего происходит повышение всхожести [3]. Существует ряд работ [4,5], доказывающих, что малоэнергетические колебания инфразвукового и начала звукового частотных диапазонов приводят к насыщению жидких реакционных сред газами, находящихся на границе раздела фаз. Исходя из этого нами выдвигается гипотеза, что низкочастотное виброакустическое воздействие по способу влияния на семена сравнимо с барботажем.

Экспериментальная часть. Для исследования влияния низкочастотного виброакустического воздействия на прорастание семян была разработана следующая методика: для каждого эксперимента отбирались 10 семян гороха сорта Немчиновский 100, которые погружались в мерный цилиндр на 100 мл. После в мерный цилиндр добавляли воду объемом 50 мл, после чего сосуд устанавливался на платформу, которая вместе с сосудом совершала аксиальные колебания в вертикальном направлении с частотой 15 Гц. Воздействие производилось в течение определённого времени, равного 60, 90, 120 минутам, далее семена извлекались для проращивания в чашках Петри.

Обработка результатов производилась спустя неделю после воздействия, что связано с процессом прорастания семян гороха. В этот период времени было возможным определить не только сам процесс прорастания, но и его энергию, т.е. способность семян давать дружные всходы в течение короткого времени. Однако, в рамках эксперимента было важно изучить влияние низкочастотного виброакустического воздействия на прорастание семян гороха в более поздние стадии онтогенеза, в связи с чем замеры длины проростков проводили также через 2 недели. Результаты измерений представлены в таблице 1 и таблице 2 и представляют собой средние значения длины десяти проростков.

Обсуждение результатов. Из представленных результатов в двух из трех экспериментов виброакустическое воздействие в течение 90 минут оказало положительный результат на всхожесть семян, аналогичный результат достигается при увеличении экспозиции до 120 минут. Экспериментальные данные при воздействии на семена в течение 60 минут не приведены, так как данные имеют низкую экспериментальную сходимость и требуют значительной доработки. По предварительным результатам низкочастотное виброакустическое воздействие в течение 60 минут не оказывает значительного положительного влияния и даже наоборот ростки склонны к снижению скорости прорастания.

Увеличение всхожести семян обуславливается тем, что при низкочастотном виброакустическом воздействии происходит увеличение площади границы раздела фаз, в следствие чего интенсифицируется массообмен между жидкостью и воздухом за счет чего повышается концентрация растворенного в воде кислорода, как части газовой смеси, что в свою очередь благоприятно сказывается на прорастании семян.

Таблица 1. Длина проростков на 2 неделю, см

Контрольный образец	90 минут
3,81	4,57
5,91	6,32
7,9	3,18
Среднее 5,1	4,69

Заключение. На основании данных результатов можно сделать вывод о необходимости продолжения проведения опытов и о возможном положительном влиянии на семена гороха низкочастотного виброакустического воздействия в вариантах 120 и 90 минут. Для получения более достоверных данных необходимо расширить эксперимент массивом данных, возможно добавить новые варианты экспликаций.

Список литературы

- [1] Гуляев Г.В., Дубинин А.Л. Селекция и семеноводство. - 4-е изд. - М.: Агропромиздат, 1987. - 178 с.
- [2] Волхонов М. С., Мамаева И. А., Беляков М. М. Классификация и определение эффективности

Таблица 2. Длина проростков на 2 неделю, см

Контрольный образец	120 минут
6,88	4,89
2,75	4,35
3,27	4,03
Среднее 4,3	4,42

известных способов предпосевной обработки семян // Вестник НГИЭИ. 2022. №8 (135).

[3] Попов, В. В. Гидропоника - новая парадигма и способ интенсификации кормопроизводства / В. В. Попов // Многофункциональное адаптивное кормопроизводство : Сборник научных трудов. Том 22 (70). – Москва : Угрешская типография, 2020. – С. 134-144. – DOI 10.33814/МАК-2020-22-70-134-144. – EDN FCWJMJ

[4] Богатов Н. А., Зоткин А. П., Пентюхин Е. И., Савина А. С., Халаджан Е. А., Болдырев В.С. Моделирование процесса виброакустического поглощения газа // Успехи в химии и химической технологии. - 2022. - №13. - С. 150-153.

[5] Маргулис М.А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. —М.: Высшая школа, 1984. — 272 с.

УДК 004.65

Гордионок И.А., Бродский В.А., Лебедев А.Е.

Создание базы данных для решения проблемы подбора оборудования в сфере водоподготовки и очистки стоков

Гордионок Ирина Андреевна – магистр 1 года факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; irina.gordionok@yandex.ru;

Бродский Владимир Александрович – к.х.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Лебедев Артем Евгеньевич – к.т.н., старший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д. И. Менделеева.

В статье описывается процесс разработки базы данных для водоподготовки и очистки стоков. База данных содержит информацию о различных типах оборудования, методах очистки, требования СанПиН к очищенной воде, технологиях очистки и технологических схемах.

Ключевые слова: база данных, водоподготовка, очистка стоков.

CREATION OF A DATABASE TO SOLVE THE PROBLEM OF SELECTING EQUIPMENT IN THE FIELD OF WATER TREATMENT AND WASTEWATER TREATMENT

Gordionok I.A., Brodsky V.A., Lebedev A.E.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article describes the process of developing a database for water treatment and wastewater treatment. The database contains information about various types of equipment, purification methods, SanPiN requirements for purified water, purification technologies and technological schemes.

Keywords: database, water treatment, wastewater treatment.

Введение

Вода является бесценным природным ресурсом для всего человечества, поэтому спрос на воду с каждым годом растет, а нехватка воды становится все более ощутимой. Развитие промышленности приводит к непрерывному увеличению количества сточных вод, в том числе содержащих загрязнения повышенной опасности, что пагубно сказывается на экологической обстановке. Поэтому проблема водоподготовки и очистки стоков является актуальной.

В настоящее время в условиях быстрого роста отечественной промышленности все более востребованными становятся решения, которые позволяют осуществлять инжиниринг новых технологий. В особенности, это относится к разработке новых технологических схем водоподготовки и очистки стоков. На промышленных предприятиях воду используют в большинстве случаев как теплоноситель, для промывки оборудования, а также в качестве одного из основных растворителей. Такая вода всегда должна отвечать определенным требованиям установленной нормативной документации и ее необходимо очищать соответствующим образом. Причем требования к качеству воды могут значительно варьироваться в зависимости от ее назначения. Поэтому быстрый инжиниринг и проектирование систем водоподготовки в настоящее время обретает все большую значимость [1-2].

Чтобы вода соответствовала определенным требованиям важен качественный подбор оборудования. На процесс выбора оборудования для водоподготовки и очистки стоков влияют множество факторов: требования предъявляемые к очищенной воде, качество исходной воды, производительность установки для процессов водоподготовки и очистки

стоков, режим водопотребления, наличие площадей для размещения оборудования на предприятии, наличие и размеры подводящих/отводящих трубопроводов и канализации, наличие электропитания и его мощности, давление в водопроводной системе, состояние действующего оборудования для водоподготовки и очистки стоков. Поэтому выбор оборудования для водоподготовки и очистки стоков достаточно трудоемкий и энергозатратный процесс. Решить проблему подбора оборудования поможет программное обеспечение для систем водоподготовки и очистки стоков.

Для разработки программного обеспечения, в котором пользователь сможет подбирать оборудование для водоподготовки и очистки стоков, необходима база данных, в которой будет храниться вся информация об оборудовании и перспективных технологиях очистки. На данный момент базы данных часто используются в государственных учреждениях, банках, энергетической и фармацевтической промышленности. В сфере систем водоподготовки и очистки стоков базы данных только начинают набирать популярность. Существующие базы данных для систем водоподготовки и очистки стоков используются для хранения, управления и анализа различных данных о воде, таких как параметры качества воды, потребление источников воды, процессы очистки стоков и многое другое. База данных содержит информацию о каждом этапе процесса, от мониторинга качества воды до обработки стоков.

С помощью базы данных можно отслеживать динамику изменения качества воды и использования водных ресурсов, а также проводить анализы, прогнозировать возможные проблемы и принимать управленческие решения, направленные на оптимизацию работы системы. Например, база данных

может позволить идентифицировать источники загрязнения воды и предпринять меры по устранению проблемы. Также с помощью баз данных можно решить проблему подбора оборудования.

Одним из преимуществ баз данных для систем водоподготовки и очистки стоков является возможность интеграции с другими системами управления, такими как системы автоматизации и контроля процессов очистки. Это позволяет создать единую информационную среду, в которой все данные о воде и стоках хранятся в одном месте и могут быть доступны различным пользователям, таким как операторы, инженеры и управляющий персонал. Кроме того, базы данных обеспечивают хранение данных в структурированной форме, что упрощает и ускоряет поиск и обработку информации. Это позволяет быстро получать необходимые данные для принятия оперативных решений и обратной связи с клиентами и контролирующими органами [3-4].

Одно из важнейших перспективных применений баз данных для систем водоподготовки и очистки стоков – это построение на их основе полноценных информационных систем. К ним могут быть отнесены системы поддержки принятия решений, системы для автоматизированного инжиниринга водоподготовки и очистки стоков. Внедрение подобного программного обеспечения позволит ускорить развитие промышленности, снизить затраты на организацию новых систем по водоподготовке и очистке стоков, повысить их эффективность.

Разработка базы данных для систем водоподготовки и очистки стоков

При формировании базы данных, которая необходима для решения проблемы подбора оборудования водоподготовки и очистки стоков, требуется разработка ее иерархической структуры. Она должна быть составлена так, чтобы обеспечить пользователю доступ ко всей полноте информации, связанной с оборудованием, технологиями, общими требованиями нормативной документации и другой информации необходимой для разработки наиболее эффективной системы водоподготовки и очистки стоков.

Таким образом, база данных должна состоять из нескольких таблиц. В данном случае, база данных включает в себя десять таблиц с информацией о требованиях к очищаемой воде в соответствии с определенной нормативной документацией, оборудовании, используемом в процессах водоподготовки и очистке стоков, технологиях и технологических схемах, а также методах очистки. Структура базы данных представлена на рисунке 1.

В базу данных входят таблицы, которые взаимосвязаны между собой: «Требования к очищенной воде», «СанПин», «Доступные технологии», «Методы очистки стоков», «Методы очистки», «Оборудование», «Флотаторы», «Напорные фильтры», «Насосное оборудование», «Отстойники», «Фильтрующие загрузки». В перспективе количество таблиц в базе данных будет увеличено. Например, планируется увеличивать количество различных требований к очищаемой воде, добавлять таблицы с другими типами очистного оборудования.

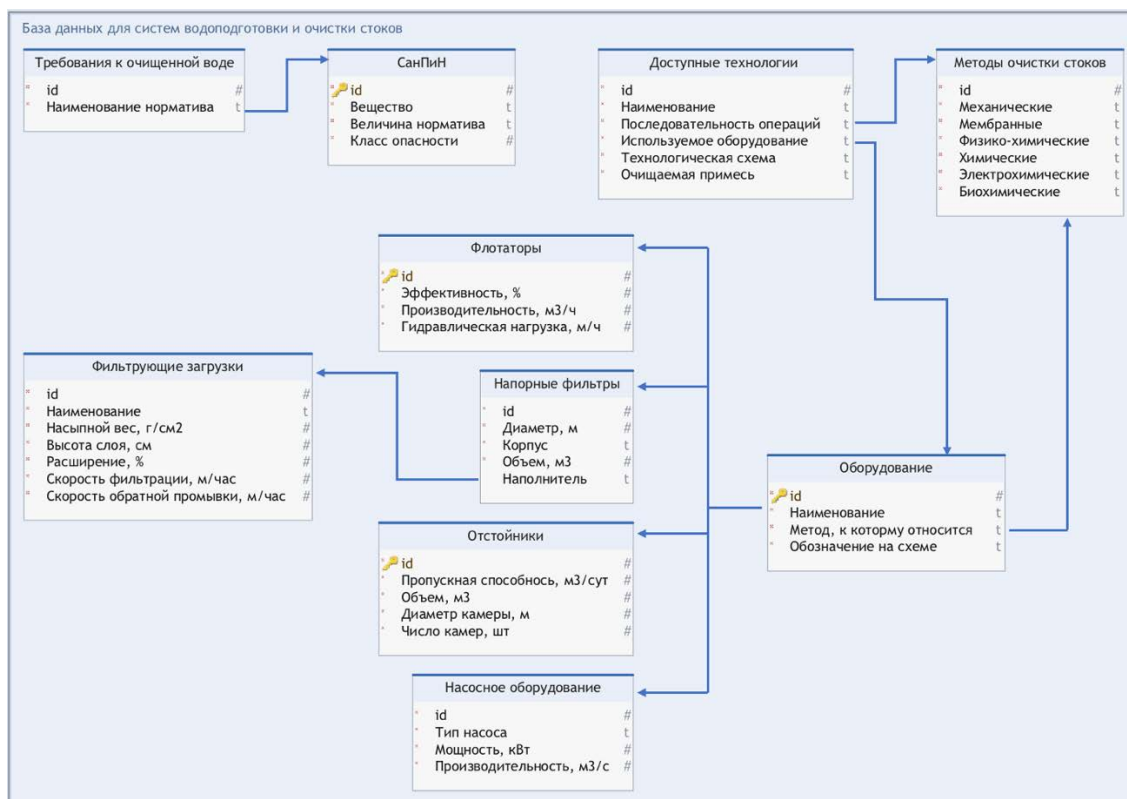


Рисунок 1. Структура базы данных для подбора оборудования в сфере водоподготовки и очистки стоков

В таблицу «Требования к очищенной воде» входят наименования нормативов, по которым проводится анализ и выявление нарушений. Для каждого норматива есть отдельная таблица, в которой занесены параметры проверки: определение вещества, показателя норматива и класса опасности. На данный момент в базу данных входит один норматив – таблица «СанПин». В таблице «Доступные технологии» имеются данные по последовательности операций, используемому оборудованию и технологическим схемам, в зависимости от технологии. Понимая, количество каких химических элементов в воде превышает норму выбирается технология, метод очистки и оборудование из таблицы «Доступные технологии». В зависимости от технологии осуществляется подбор метода очистки из таблицы «Методы очистки». На данный момент в базу данных включено шесть методов: механические, мембранные, физико-химические, химические, электрохимические, биохимические [5].

Для подбора оборудования в базу данных добавлены таблицы: «Флотаторы», «Напорные фильтры», «Насосное оборудование», «Отстойники», «Фильтрующие загрузки». Для каждого оборудования в таблице отражены основные характеристики.

Таким образом, благодаря полученной базе данных, можно подбирать оборудования, технологию для водоподготовки и очистки стоков, а также проводить анализ и выявлять нарушения по нормативной документации. Это первый этап к разработке большой базы данных (BigData). В дальнейшем планируется расширение базы данных, увеличение количества таблиц и подключение их к программному обеспечению для автоматизированного инжиниринга систем водоподготовки и очистки стоков.

Заключение

В работе предложена база данных для подбора оборудования в сфере водоподготовки и очистки

стоков. С ее помощью может быть осуществлен выбор наиболее подходящей технологии очистки в зависимости от наличия того или иного вида загрязнения. Кроме того, в структуру базы заложена информация о нормативной документации с различными требованиями к очищаемой воде, информация о существующем оборудовании водоподготовки и очистки стоков с указанием их технических характеристик.

Базы данных для систем водоподготовки и очистки стоков являются неотъемлемой частью управления водными ресурсами и экологической безопасности. Они способствуют повышению эффективности работы системы и обеспечивают оперативное принятие управленческих решений на основе точных и надежных данных о воде и стоках. Также база данных позволяет ускорить инжиниринг типовых систем водоподготовки и очистки стоков, подбор оборудования.

Список литературы

1. B.-Ştefania Zăbavă, G. Voicu, N. Ungureanu BASIC EQUIPMENT FOR THE MECHANICAL TREATMENT OF WASTEWATER. 2015.
2. D. Ghernaout, M. Aichouni, A. Alghamdi Applying Big Data in Water Treatment Industry: A New Era of Advance. International Journal of ADVANCED AND APPLIED SCIENCES. 2018. Т. 5. Applying Big Data in Water Treatment Industry. С. 89-97.
3. Ahmad A, Khan M, Paul A, Din S, Rathore MM, Jeon G, and Choi GS Toward modeling and optimization of features selection in Big Data based social Internet of Things. Future Generation Computer Systems. 2017.
4. Chen Y and Han D On big data and hydroinformatics, Procedia Engineering. 2016. Т. 154. С. 184-191.
5. J. Dhote, S. Ingole, Dr. A. Chavhan Review on Waste Water Treatment Technologies. International Journal of Engineering Research and Technology. 2012. Т. 1.

УДК 66.084.6

Богатов Н.А., Пентюхин Е.И., Зоткин А.П., Савина А.С.

Исследование влияния низкочастотного виброакустического воздействия на процесс экстракции в гетерогенной системе

Н.А. Богатов, Е.И. Пентюхин, А.П. Зоткин, А.С. Савина

¹ РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, 9, Россия

e-mail: zotkin.working@gmail.com

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования влияния низкочастотного виброакустического воздействия на протекание экстракции растворителем жидких веществ из твердого носителя. На примере указанной модели показано наличие эффекта интенсификации процесса экстракции виброакустическим низкочастотным воздействием.

Ключевые слова: низкочастотное виброакустическое воздействие, спирт, инфразвук, звукохимические процессы, экстракция.

Study of the influence of low-frequency vibroacoustic influence on the extraction process in a heterogeneous system

Bogatov N.A., E.I. Pentyukhin, A.P. Zotkin, A.S. Savina

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

This paper presents the results of an experimental study of the influence of low-frequency vibroacoustic effects on the extraction of liquid substances from a solid carrier with a solvent. Using the example of this model, the presence of an effect of intensification of the extraction process by vibroacoustic low-frequency influence is shown.

Keywords: low-frequency vibroacoustic influence, alcohol, infrasound, sound-chemical processes, extraction.

Введение. Одним из направлений развития современной химической промышленности России является её качественный рост. Интенсивный путь, в отличие от экстенсивного, направлен на повышение эксплуатационных характеристик производств, создание принципиально новых химико-технологических систем, в том числе переход от капитальных, стационарных производств к модульным и транспортируемым вариантам. Такой подход требует применения инновационных, принципиально новых методов воздействия на вещество и путей его преобразования, что влечет за собой необходимость исследования применимости различных физико-химических воздействий на уже известные химико-технологические системы [7].

Выделим один из перспективных методов интенсификации физико-химических процессов – аксиальное виброакустическое низкочастотное воздействие [4]. Вариант реализации такого воздействия заключается в применении устройства для интенсификации физико-химических процессов, в котором механическая энергия вводится в реакционную среду посредством поршня-волновода, совершающего колебательные движения в реакционном сосуде цилиндрической формы [5, 6]. На протекание физико-химических процессов оказывают влияние такие параметры работы установки, как частота и амплитуда колебаний, геометрические параметры поршня и внутренней части сосуда, расположение поршня в нём, а также вязкость среды, её неоднородность. В зависимости от подобранных условий наблюдается образование деформационных пузырей (признаки появления неразвитой кавитации), изменение характера поведения потоков жидкости внутри сосуда и вокруг волновода, движение твердых частиц внутри жидкой среды [1]. Подобные эффекты

приводят к ускорению части физико-химических процессов, таких, как перемешивание реакционной массы, газация или дегазация жидкой среды, ускорение или замедление гетерофазных реакций с участием газа из окружающей среды (к примеру, кислорода), газо-жидкостному массообмену (поглощению газа жидким реагентом) [2, 3]. Интенсификация химико-технологических процессов является ключевым инструментом для уменьшения размеров производственного оборудования при сохранении его производительности, путём к увеличению степени превращения вещества и, как следствие, получению продукта большей чистоты или с большим выходом, в сравнении с классическими методами, применяемыми в ХТС. Важно отметить, что применение низкочастотных колебаний происходит со значительно меньшими, в сравнении с применением ультразвуковых способов, затратами энергии, что позволяет утверждать, что инфразвуковые способы активации реакций являются также энергоресурсосберегающими.

Экспериментальная часть.

В настоящей работе рассмотрено применение аксиального виброакустического инфразвукового воздействия для экстракции веществ жидким растворителем из твердой фракции. В качестве примера использован процесс экстракции дубильных веществ из обожженной древесины дуба 50% раствором этанола. Вышеназванный процесс в достаточной степени изучен методами экспериментальной химии, кроме того, окраска раствора позволяет применять такой метод анализа, как сравнение электронных спектров поглощения в видимой и УФ-областях. Вне зависимости от численного содержания экстрагированных веществ в жидкой фазе, сравнение высоты пиков на ЭСП для

контрольного образца и экспериментальных образцов позволяет сделать выводы об увеличении или уменьшении совокупного содержания экстрагируемых веществ по отношению к эталонной пробе. Сравнение спектров поглощения для контрольного образца (указан под номером 1) и пробы, подвергнутой вибрационному воздействию (указана под номером 2), приведены на рис. 1. Параметры воздействия: частота колебаний 15 Гц, электрическая мощность на преобразователе 10 Вт, амплитуда колебаний поршня диаметром 26 и толщиной 5 мм – 4 мм, внутренний диаметр цилиндра реакционного сосуда – 27 мм, время экстракции 1 час.

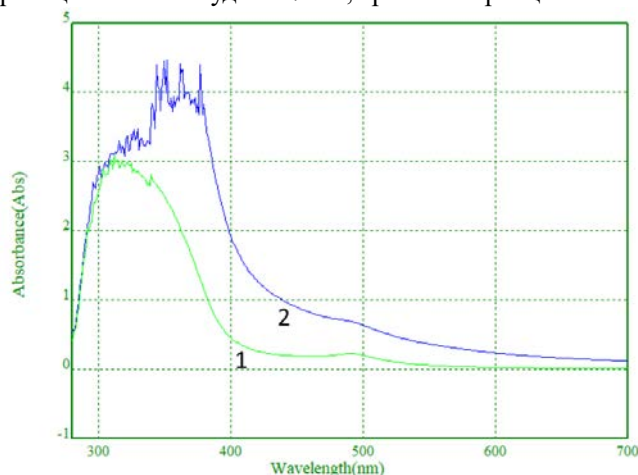


Рис. 1 – электронные спектры поглощения контрольного (1) и опытного (2) образцов.

Обсуждение результатов и заключение.

Исходя из данных, представленных на рис. 1, нами сделаны следующие выводы. Превышение относительных значений абсорбции для спектра 2 в сравнении со спектром 1 позволяет говорить о большем содержании экстрагируемых веществ в экспериментальной пробе в сравнении с контрольным образцом. Наблюдается изменение формы пика в районе 340-380 нм, что указывает на изменение соотношения экстрагируемых веществ под воздействием виброакустического поля. Таким образом, подтверждено интенсифицирующее влияние виброакустических низкочастотных воздействий на процесс экстракции вещества жидкой фазой из твердой фракции.

Список литературы

[1] Маргулис А.М. Основы звукохимии: Учеб.–пособие для хим. Вузов. — М., Высш. шк., 1984. — 272 с.,ил.

[2] Богатов, Н.А. Моделирование процесса виброакустического поглощения газа / Богатов Н. А., Зоткин А. П., Пентюхин Е. И., Савина А. С., Халаджан Е. А., Болдырев В.С. / Успехи в химии и химической технологии. — 2022. — Т.36, №13 — С. 150-153.

[3] Зоткин, А.П. Моделирование виброакустического поглощения газа на примере поглощения водой кислорода / Зоткин А.П., Халаджан Е.А., Пентюхин Е.И. // Специальный выпуск журнала Физическое образование в вузах. — 2023. — Т. 29, № 1С. — С. 99-101.

[4] Богатов, Н.А. Исследование физико-химических эффектов, возникающих в низкочастотных малоэнергетических полях / Богатов Н.А., Болдырев В.С., Савина А.С., Зоткин А.П., Пентюхин Е.И. / Успехи в химии и химической технологии. — 2021. — Т.35, №14. С. 25-27.

[5] Патент N 206891 Российской Федерации, МПК В01J 19/08 (2006.01), В08В 3/12 (2006.01) Устройство для интенсификации химических процессов в жидкой среде : N 2021111178 : заявл. 20.04.2021 : опубл. 30.09.2021 / Меньшиков В. В. (RU), Болдырев В. С. (RU), Богатов Н. А. (RU), Ветрова О. Б. (RU), Савина А. С. (RU), Зоткин А. П. (RU), Фадеев Г. Н. (RU), Кузнецов Н. Н. (RU)

[6] Патент №213619 Российской Федерации, МПК В01J 19/08 (2006.01), В08В 3/00 (2006.01) Устройство для акустической интенсификации физико-химических процессов в жидких растворах : № 2022111486 : заявл. 27.04.2022 : опубл. 19.09.2022 / Богатов Н. А. (RU), Болдырев В. С. (RU), Савина А. С. (RU), Зоткин А. П. (RU), Пентюхин Е. И. (RU)

[7] Распоряжение Правительства РФ от 15 декабря 2017 г. N 2834-р О плане мероприятий ("дорожной карте") по развитию производства малотоннажной химии в РФ на период до 2030 г.. — Текст : электронный // Правительство Российской Федерации : [сайт]. — URL: <http://government.ru/docs/all/138898/>

УДК 66.084.6

Козлова А.М., Пентюхин Е.И., Савина А.С., Халаджан Е.А.

Исследование влияния низкочастотного виброакустического воздействия на процесс интенсификации растворения аммиака в воде

А.М. Козлова, Е.И. Пентюхин, А.С. Савина, Е.А. Халаджан

¹ РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, 9 ст1, Россияemail: nast200311@gmail.com

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования влияния низкочастотного виброакустического воздействия на процесс интенсификации растворения аммиака в воде. Проведено сравнение образцов подверженных виброакустическому воздействию инфразвукового диапазона и образцов не подверженных внешнему физическому воздействию.

Study of the influence of low-frequency vibroacoustic influence on the process of intensifying the dissolution of ammonia in water

A.M. Kozlova, E.I. Pentyukhin, A.S. Savina, E.A. Halajan

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

In this article presents the results of an experimental research of the effect of low-frequency vibroacoustic action on the process of intensification of ammonia dissolution in water. The comparison of samples exposed to the vibro-acoustic effects of the infrasound range and samples not exposed to external physical effects is carried out.

Ключевые слова: низкочастотное виброакустическое воздействие, аммиак, газация, инфразвук, звукохимические процессы, перемешивание

Keywords: low-frequency vibro-acoustic effect, ammonia, gassing, infrasound, sonochemical processes, shaking

Введение. Исследования в области звукохимии активно ведутся с прошлого столетия [1]. На сегодняшний день особую актуальность представляет изучение процессов, протекающих в поле низкочастотного виброакустического воздействия. Ранее в работах [1-4] было обнаружено, что низкочастотное виброакустическое воздействие интенсифицирует процесс газации. На основе исследований по представленной тематике [1-4] было выявлено, что низкочастотное виброакустическое воздействие влияет на протекание определенных химических и физико-химических процессов, на основе чего можно предположить, что низкочастотное виброакустическое воздействие может влиять на процесс растворения аммиака в воде.

Экспериментальная часть. В рамках представленного исследования в качестве источника низкочастотного виброакустического воздействия применялось «Устройство для интенсификации химических процессов в жидкой среде», подробное описание которого приводится в предшествующей работе [5]. Воздействие производилось с частотой 15

Гц, амплитудой 4 мм. Поршень был погружен в мерный цилиндр таким образом, что нижняя кромка располагалась на отметке 40 мл.

При проведении исследования 40 мл 10% водного раствора аммиака, полученного разбавлением концентрированного водного раствора аммиака, соответствующего ГОСТ-3760-79, помещали в колбу и нагревали до $40 \pm 1^\circ\text{C}$ для интенсификации процесса испарения аммиака из его раствора. После колбу закрывали пробкой с газоотводной трубкой. Контроль температуры осуществляли лабораторным электронным термометром ЛТ-300-Т.

В мерный цилиндр на 100 мл добавляли воду объемом 50 мл с известным значением pH, после чего создавали слой аммиака на границе раздела фаз жидкость-газ и подвергали низкочастотному воздействию в течение 10 минут. Полученный результат сравнивали с контрольным образцом, на границе фаз которого также подавали аммиак без внешнего физического воздействия.

Таблица 1. Изменение водородного показателя образцов

№ Опыта	pH образцов под виброакустическим воздействием		Δ значений	pH образцов без внешнего физического воздействия		Δ значений
	Начальный	Конечный		Начальный	Конечный	
1	5,90	9,45	3,55	5,92	8,92	3,00
2	6,05	9,28	3,23	5,95	8,91	2,96
3	6,08	9,54	3,46	5,96	8,73	2,77
Среднее значение	6,01	9,42	3,41	5,94	8,85	2,91

Обсуждение результатов. Отметим, что начальные значения всех образцов равны $5,98 \pm 0,09$ единиц рН. Конечные показания рН-метра в образцах с физическим воздействием и без имеют отличия: у образцов, подверженных низкочастотному виброакустическому воздействию, рН равен $9,42 \pm 0,24$, у образцов без внешнего физического воздействия рН после проведения эксперимента составил $8,85 \pm 0,13$. Из представленных экспериментальных данных (таблица 1) следует, что аммиак растворяется интенсивнее в поле низкочастотного виброакустического воздействия, чем в его отсутствии.

Заключение. Исходя из экспериментальных данных, следует вывод, что низкочастотное виброакустическое воздействие приводит к росту скорости, исследуемого физико-химического процесса растворения аммиака в воде. Интенсификацию растворения можно объяснить увеличением плотности потока массопереноса, обусловленного увеличением границы раздела фаз «жидкость-газ», сопровождающегося протеканием турбулентной диффузии.

Список литературы

[1] Маргулис А.М. Основы звукохимии: Учеб.-пособие для хим. Вузов. — М., Высш. шк., 1984. — 272 с.,ил.

[2] Зоткин, А.П. Моделирование виброакустического поглощения газа на примере поглощения водой кислорода / Зоткин А.П., Халаджан Е.А., Пентюхин Е.И // Специальный выпуск журнала Физическое образование в вузах. — 2023. — Т. 29, № 1С. — С. 99-101.

[3] Богатов, Н.А. Моделирование процесса виброакустического поглощения газа / Богатов Н. А., Зоткин А. П., Пентюхин Е. И., Савина А. С., Халаджан Е. А., Болдырев В.С. / Успехи в химии и химической технологии. — 2022. — Т.36, №13 — С. 150-153.

[4] Богатов, Н.А. Исследование физико-химических эффектов, возникающих в низкочастотных малоэнергетических полях / Богатов Н.А., Болдырев В.С., Савина А.С., Зоткин А.П., Пентюхин Е.И. / Успехи в химии и химической технологии. — 2021. — Т.35, №14. С. 25-27.

[5] Патент N 206891 Российской Федерации, МПК В01J 19/08 (2006.01), В08В 3/12 (2006.01) Устройство для интенсификации химических процессов в жидкой среде : N 2021111178 : заявл. 20.04.2021 : опубл. 30.09.2021 / Меньшиков В. В. (RU), Болдырев В. С. (RU), Богатов Н. А. (RU), Ветрова О. Б. (RU), Савина А. С. (RU), Зоткин А. П. (RU), Фадеев Г. Н. (RU), Кузнецов Н. Н. (RU)

УДК 544.72

Бельянская О.С., Ибрагимова К.Ю., Бородина Е.М., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф.,
Чередниченко А.Г.

Исследование сложных оксидов $Gd(Ni,Fe)O_3$ в качестве катализаторов углекислотной конверсии метана

Бельянская Ольга Сергеевна, студентка 4-го курса кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;

Ибрагимова Ксения Юрьевна, студентка 4-го курса кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;

Бородина Елизавета Михайловна, аспирант 2-го года обучения кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;

Крючкова Татьяна Алексеевна, к.х.н., ст. преподаватель кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва; kryuchkova-ta@gudn.ru

Шешко Татьяна Фёдоровна, к.х.н., доцент кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;
Чередниченко Александр Генрихович, д.х.н., заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы (РУДН), факультет физико-математических и естественных наук, кафедра физической и коллоидной химии, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

В рамках данного исследования были синтезированы и охарактеризованы системы состава $GdNi_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$. Проведены каталитические эксперименты для реакции углекислотной конверсии метана. Установлено наличие кислородных вакансий упорядоченного характера и рассчитано их количество. Изучено влияние металлов в В-положении на каталитические свойства. Проведены эксперименты по установлению времени работы катализатора.

Ключевые слова: золь-гель метод, никель, железо, катализ, углекислотная конверсия метана, перовскиты

RESEARCH $Gd(Ni,Fe)O_3$ COMPLEX OXIDES AS CATALYSTS FOR DRY METHANE REFORMING

Belyanskaya O.S., Ibragimova K.Yu., Borodina E.M., Kryuchkova T.A., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G.

Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya Street, Moscow, 117198, Russian Federation

Within the framework of this study, $GdNi_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ composition systems were synthesized and characterized. Catalytic experiments were carried out in carbon dioxide conversion of methane reaction. The presence of oxygen vacancies of an ordered nature is established, and their number is calculated. The effect of metals in the B-position influence on the catalytic properties is studied. Experiments were carried out to establish the operating time of the catalyst.

Keywords: sol-gel method, nickel, iron, catalysis, carbon dioxide conversion of methane, perovskites

ВВЕДЕНИЕ

Углекислотная конверсия метана (УКМ) является перспективным направлением в зеленой химии по улавливанию и дальнейшему использованию CO_2 , где происходит превращение углекислого газа и метана в синтез-газ ($CO + H_2$), являющийся универсальным сырьем для синтеза полезных химических и промышленных веществ, а также топлива и полимеров. [1] Однако реакция УКМ требует наличия активных и эффективных каталитических систем для получения желаемых продуктов. Поэтому основной задачей является поиск, разработка и создание новых катализаторов и/или каталитических реакторов.

Известно [2], что перовскитоподобная структура (ABO_3) благодаря своим физико-химическим свойствам находит применение как каталитическая система в высокотемпературных процессах, таких как реакция УКМ, из-за устойчивости к спеканию и осаждению углерода на поверхности. Перовскитоподобные оксиды позволяют «стабилизировать» мелкие частицы металла В-позиции путем заключения в решетку с участием

более крупных по размеру атомов А-позиции структуры перовскита.

Находящийся в В-положении катион и ковалентные связи, образуемые с кислородом, влияют на каталитическую активность соединения, физические свойства, устойчивость и характеристики перовскита. При замещении металла катиона В другими металлами можно влиять на свойства перовскита, поскольку соединение будет совмещать в себе свойства сразу двух металлов [3]. На практике при допировании В-позиции происходит деформация структуры оксида, влияющая на стабильность, адсорбционные свойства и каталитическую активность [4]. Комбинация различных выгодных свойств одних и других металлов позволяет найти компромисс в оптимальном соотношении элементов для создания многофункциональных соединений.

Таким образом, данная работа направлена на изучение особенностей протекания реакции углекислотной конверсии метана на сложных оксидах $Gd(NiFe)O_3$ с варьируемым содержанием металлов в В-положении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристика сложных оксидов.

Исследуемые образцы $GdNi_xFe_{1-x}O_3$ ($x = 0,2; 0,5; 0,8, 1$) были получены золь-гель методом, с использованием нитратов металлов: $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, и лимонной кислоты по методике, описанной в [5].

Контроль за результатами синтеза ферритов осуществляли с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА). Измерения рентгендифракционных спектров проводились на автоматизированном дифрактометре ДРОН-7 в режиме пошагового сканирования. Использовалось $CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Интервал углов 2θ от 9° до 80° , шаг сканирования $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$, время экспозиции в точке – 3 с.

Инфракрасная спектроскопия поглощения проводилась на ИК-Фурье спектрофотометре Nicolet 6700. Анализируемые пробы всех образцов $GdNi_xFe_{1-x}O_3$ ($x = 0,2; 0,5; 0,8, 1$) готовили в виде порошка; пробоподготовку проводили методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО); использовали приставку, оснащенную поликристаллическим алмазом; спектры записывались в средней и дальней областях ИК-Спектроскопии ($4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$).

Для определения кислородной нестехиометрии применяли метод йодометрического титрования. Полученный оксид добавляли к подкисленному соляной кислотой раствору йодида калия и в присутствии индикатора – крахмала, титровали раствором тиосульфата натрия, стандартизированным дихроматом калия. Титрование продолжали до точки эквивалентности, соответствующей полному обесцвечиванию раствора.

Тестирование каталитической активности.

Углекислотную конверсию метана проводили в проточной каталитической установке при атмосферном давлении, в интервале температур $773\text{--}1223 \text{ K}$, объемных скоростях реакционной смеси $0,5\text{--}1,0 \text{ л/ч}$ и при соотношении компонентов $CO_2:CH_4 = 1:1$. Катализаторы (массой $\sim 100 \text{ мг}$) помещали в кварцевый реактор (длина = 1 см). Анализ продуктов реакции осуществлялся хроматографическим методом на приборе Кристалл 2000М (колонка с Рогабак Q, детекторы по теплопроводности и пламенно – ионизационный). Значения конверсий и скоростей расходования метана и углекислого газа, скоростей образования продуктов реакции при каждой заданной температуре измерялись после достижения стационарного состояния, о котором судили по постоянству площадей хроматографических пиков. Каталитические характеристики были рассчитаны по методике, описанной в [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления качественного состава образцов был применен метод рентгенофазового анализа порошков. Идентификация фаз проводилась с помощью базы данных PDF2.

На рисунке 1 представлены результаты рентгенофазового анализа (РФА) для всех исследуемых образцов состава $GdNi_xFe_{1-x}O_3$ ($x = 0,2; 0,5; 0,8; 1$). Для каталитических систем, содержащих 20 и 50 % никеля, наблюдается ярко выраженный пик 100%-ой интенсивности в области углов $32\text{--}35^\circ 2\theta$, характерный для орторомбической структуры перовскита (для образца $GdNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ данный пик присутствует, но выражен слабее). Более того, присутствие данной фазы подтверждается наличием двух пиков около 47 и $58^\circ 2\theta$. Однако для образцов со степенью замещения $0,8$ и 1 пик в области $27\text{--}30^\circ 2\theta$ вероятнее всего следует отнести к образовавшейся фазе Gd_2O_3 , нежели к перовскитной структуре. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [7, 8].

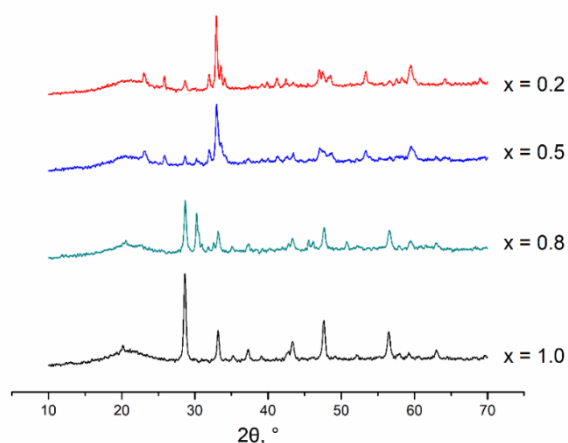


Рисунок 1. Дифрактограммы исследуемых образцов $GdNi_xFe_{1-x}O_3$

Исследование ИК-спектроскопией проводилось в средней ($4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$) и дальней ($400\text{--}10 \text{ см}^{-1}$) областях. Было обнаружено несколько видов колебаний. Для всех образцов наблюдались малоинтенсивные валентные колебания ОН-группы в области $3700\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ и $1550\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, обусловленные наличием структурной воды и лимонной кислоты, используемой для синтеза образцов [9].

В области $2200\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ были выявлены некоторые колебания, которые относятся к связям вида $M\text{--}CO_2$. Наличие подобных колебаний, вероятно, обусловлено адсорбцией молекул углекислого газа из окружающей среды, так как все измерения проводились при атмосферном давлении [10]. На всех ИК-спектрах присутствует валентное колебание связи $Ni\text{--}O$ в диапазоне $855\text{--}830 \text{ см}^{-1}$ [11]. Также были обнаружены пики в области $550\text{--}530 \text{ см}^{-1}$, которые могут быть вызваны совместными валентными колебаниями связей $Fe\text{--}O/Ni\text{--}O$, подтверждающие наличие октаэдрического состояния MeO_6 (где $M = Fe, Ni$) в структуре перовскита в [9].

В результате проведения йодометрического титрования были получены следующие значения кислородной нестехиометрии, представленные в таблице 1. По полученному значению δ структуры можно классифицировать как упорядоченные анион-дефицитные [12]. Также отметим небольшое

расхождение значений для оксидов, которое может быть связано с различным соотношением металлов в В-положении. Причем четкой корреляции от состава выявлено не было.

В результате расчета суммарной эффективной степени окисления металлов в В-положении были получены отличные от «стехиометрической» степени окисления значения. На основании *таблицы 1* можно сделать вывод, что каждый металл в В-положении находится в двух степенях окисления: Ni^{+2} , Ni^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , причем степень окисления +2 преобладает.

Таблица 1. Кислородная нестехиометрия в образцах $Gd(Ni,Fe)O_3$ и эффективная степень окисления металлов в В-положении

Образец	3- δ	Эффективная степень окисления $(FeNi)^{+x}$
$GdNiO_{3-\delta}$	$2,575 \pm 0,015$	2,15
$GdFe_{0,2}Ni_{0,8}O_{3-\delta}$	$2,652 \pm 0,012$	2,30
$GdFe_{0,5}Ni_{0,5}O_{3-\delta}$	$2,623 \pm 0,008$	2,25
$GdFe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	$2,550 \pm 0,011$	2,10
$GdFeO_{3-\delta}$	$2,823 \pm 0,010$	2,65

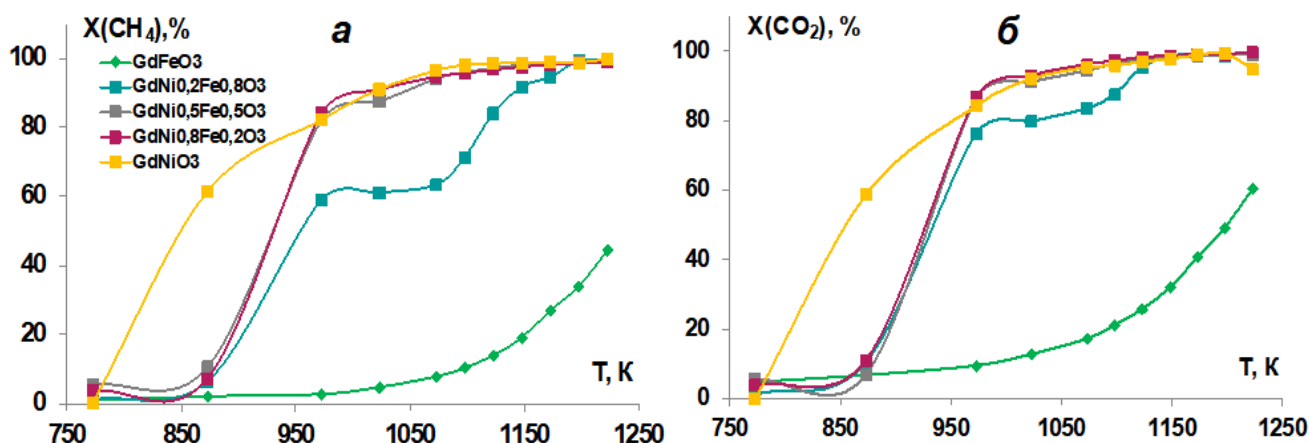


Рисунок 2. Каталитические характеристики (а, в – конверсия метана; б, г – конверсия диоксида углерода) $Gd(Ni,Fe)O_3$

Тенденция к смещению процесса УКМ в область более низких температур сохранялась и при полном замещении железа на никель (наблюдаемая температура «сдвига» $T = 850$ К) в отношении как конверсий реактантов, так и скоростей образования продуктов реакции.

На *рисунке 3* представлены зависимости селективностей по CO и H_2 от доли введенного никеля в каталитическую систему. Видно, что при конечной температуре катализа $T = 1223$ К селективность по H_2 проходила через явный максимум, когда содержание никеля в образце составляло 50 %. Однако для той же серии образцов в отношении селективности по монооксиду углерода наблюдалась обратная тенденция.

Оксиды $GdNi_xFe_{1-x}O_3$ ($x = 0,2; 0,5; 0,8; 1$) были испытаны в качестве катализаторов получения синтез-газа в реакции углекислотной конверсии метана. Конверсии CH_4 и CO_2 , скорости образования H_2 и CO представлены на *рисунке 2*.

Видно, что введение небольших количеств никеля в В-положение анионной подрешетки перовскита приводит к резкому увеличению каталитических характеристик: при $T = 1223$ К конверсии метана и углекислого газа на $GdNi_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ достигли 99 %, что в 1,5–2 раз превысило значения, полученные на «чистом» феррите [13].

Введение даже небольших количеств никеля в структуру перовскита способствовало существенному снижению температуры процесса ($\Delta T = 273$ К): максимум конверсий реактантов при конечной температуре катализа, который наблюдался на исходном $GdFeO_3$, достигался на образце $GdNi_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ уже при температуре $T = 950$ К.

Дальнейшее увеличение содержания никеля в образцах (соотношение $Ni/Fe = 1:1; 4:1$) привело к еще большему сдвигу температуры катализа в область низких температур (до $T = 875$ К) по сравнению с исходным ферритом.

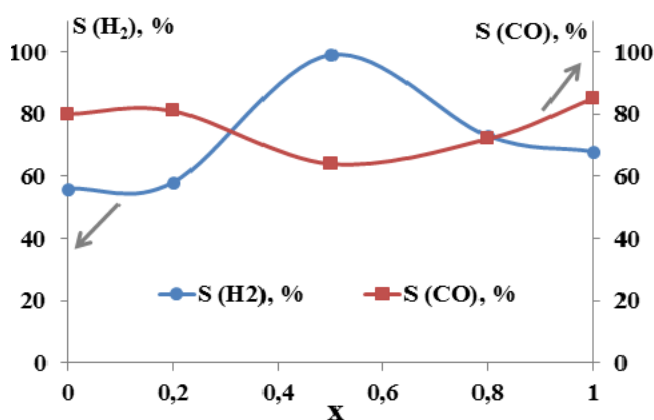


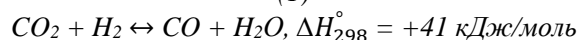
Рисунок 3. Данные по селективностям CO и H_2 в зависимости от содержания никеля в образце перовскита

Анализируя данные соотношений синтез-газа и баланса по углероду, представленные в *таблице 2*, для всех исследуемых образцов при трех выбранных

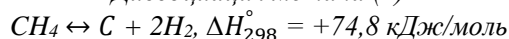
температурах, можно отметить постепенное увеличение дисбаланса по углероду при увеличении доли никеля в образце. Так, при полном замещении железа на никель в В-положении перовскита (образец $GdNiO_3$) данный показатель при $T = 1223\text{ K}$ составил 56 %, по сравнению с 89 % на $GdFeO_3$. Подобное явление может быть связано с более интенсивным протеканием процессов углетождения на поверхности никельсодержащих катализаторов, что находит свое подтверждение в литературе. В соответствии с [14], такой эффект обусловлен протеканием на активных центрах никеля побочной реакции диссоциации метана с образованием C и H_2 . Комплексный анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что введение никеля в каталитическую систему способствует существенному подавлению реакции обратной паровой конверсии(1) и интенсификации реакции разложения метана(2).

Обратная паровая конверсия монооксида углерода

(1)



Диссоциация метана (2)



Также для всех образцов была исследована их производительность. Опыты проводились в режиме «нагрев-охлаждение»: образцы подвергались температурной обработке в реакционной среде до изучаемой температуры, далее выдерживались при данной температуре в течение 6 часов, после чего реакционную систему охлаждали и продували инертным газом. На следующий день повторяли данный цикл. Количество циклов составило - 5. Результаты представлены в таблице 3. На протяжении 30 часов активность образцов катализаторов практически не изменялась, за исключением образца, содержащего 20 % никеля, который интенсивнее остальных подвергался дезактивации.

Таблица 2. Зависимость величины углеродного баланса и соотношения синтез-газа от доли никеля в структуре перовскита

Образец	T = 1123 K		T = 1173 K		T = 1223 K	
	H ₂ /CO	carbon balance, %	H ₂ /CO	carbon balance, %	H ₂ /CO	carbon balance, %
GdFeO ₃	0,28	98	0,42	96	0,60	89
GdNi _{0,2} Fe _{0,8} O ₃	1,03	74	1,18	69	0,78	81
GdNi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃	1,07	84	1,06	80	1,10	81
GdNi _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	0,96	82	1,05	73	1,07	72
GdNiO ₃	1,02	68	0,87	81	0,88	56

Таблица 3. Временные зависимости конверсий метана и выходов водорода для всех исследуемых образцов

Образец	Время проведения опыта					
	10 часов		20 часов		30 часов	
	X(CH ₄), %	Y(H ₂), %	X(CH ₄), %	Y(H ₂), %	X(CH ₄), %	Y(H ₂), %
GdFeO ₃	45	24	45	25	45	24
GdNi _{0,2} Fe _{0,8} O ₃	99	59	97	91	дезактивация катализатора	
GdNi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃	99	95	99	74	100	72
GdNi _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	99	72	98	73	90	54
GdNiO ₃	99	79	99	72	98	69

ВЫВОДЫ

В рамках проделанной работы синтезированы золь-гель методом с использованием лимонной кислоты и охарактеризованы с помощью РФА, ИК-спектроскопии, определена кислородной нестехиометрия систем состава $GdNi_xFe_{1-x}O_3$ ($x=0,2; 0,5; 0,8; 1$). Показано, что частичная или полная замена железа на никель в анионной подрешетке оксида способствовала резкому росту каталитической активности образцов (950 K) и существенному

снижению температуры процесса. Было отмечено, что введение никеля в структуру перовскита способствовало подавлению побочной реакции - реакции обратной паровой конверсии метана по сравнению с исходным $GdFeO_3$. Установлена достаточно высокая стабильность синтезированных каталитических систем: практически все образцы сохраняли свои каталитические характеристики более 30 часов в условиях реакции УКМ.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН и стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1).

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Won YongKim, Jum Suk Jang, Eun Cheol Ra, Kwang Young Kim, Eun Hyup Kim, Jae Sung Lee. Reduced perovskite LaNiO_3 catalysts modified with Co and Mn for low coke formation in dry reforming of methane // *Applied Catalysis A: General.* – 2019.–Vol. 575.– p. 198-203.
2. Osarieme Uyi Osazuwa, Chin Kui Cheng. Catalytic conversion of methane and carbon dioxide (greenhouse gases) into syngas over samarium-cobalt-trioxides perovskite catalyst. // *Journal of Cleaner Production.* – 2017.–Vol.– 148 – p. 202–211.
3. Liu X., Zhao H., Yang J., Li Y., Chen T., Lu X., Ding W., Li F. Lattice characteristics, structure stability and oxygen permeability of $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\sigma}$ ceramic membranes // *Journal of Membrane Science.* – 2011. – V. 383. – № 1-2. – P. 235–240.
4. Poulsen, F.W. Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3\pm\sigma}$ // *Solid State Ionics.* – 2000. – V. 129. – № 1-4. – P. 145–162
5. Wei Che, Mingrui Wei, Zhongsheng Sang, Yangkang Ou, Yihui Liu, Jinping Liu. Perovskite $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ oxide as an anion-intercalated pseudocapacitor electrode// *Journal of Alloys and Compounds*–2018–Vol. 731 – P. 381-388
6. Т.Ф. Шешко, Ю.М. Серов, Т.А. Крючкова, И.А. Хайруллина, И.В. Числова, Л.В. Яфарова, И.А. Зверева // *Российские Нанотехнологии.* 2017. Т. 12, № 3-4. С. 49. [*Nanotechnologies in Russia.* 2017. V. 12. № 3-4. P. 174].
7. G.R.Moradi, M.Rahmanzadeh, F.Khosravian. The effects of partial substitution of Ni by Zn in LaNiO_3 perovskite catalyst for methane dry reforming// *Journal of CO₂ Utilization*–2014.– Vol. 6, P. 7-11
8. Touahra, F., Rabahi, A., Chebout, R., Boudjemaa, A., Lerari, D., Sehailia, M., Halliche D., Bachari K. Enhanced catalytic behaviour of surface dispersed nickel on LaCuO_3 perovskite in the production of syngas: An expedient approach to carbon resistance during CO_2 reforming of methane// *International Journal of Hydrogen Energy*–2016– Vol. 41, Issue 4 – P. 2477–2486
9. Vijayaraghavan Thiruvankadam, Ramanathan Sivasubramanian, Shamima Hussain, Anuradha Ashok. A Facile Synthesis of LaFeO_3 -Based Perovskites and Their Application towards Sensing of Neurotransmitters// *ChemistrySelect* –2017– Vol. 2, Issue 20 – P. 5570-5577
10. J.D.G Fernandes, D.M.A Melo L.B Zinner, C.M Salustiano, Z.R Silva, A.E Martinelli, M Cerqueira, C Alves Júnior, E Longo, M.I.B Bernardi. Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO_3 perovskite via Pechini method// *Materials Letters* –2002–Vol. 53, Issues 1–2, P. 122-125
11. Накамото К. «ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер с англ.»- М.:Мир., 1991. С. 118
12. Тябликов О.А. Новый гомологический ряд анион-дефицитных перовскитов AnBnO_{3n-2} со структурой кристаллографического сдвига: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук 02.00.21 / Тябликов О.А. — Москва, 2017. — 140 с.
13. Т. F. Sheshko, Yu. M. Serov, Т. А. Kryuchkova, I. A. Khayrullina, I. V. Chislova, L. V. Yafarova, I. A. Zvereva. Study of effect of preparation method and composition on the catalytic properties of complex oxides $(\text{Gd,Sr})_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1}$ for dry reforming of methane// *Nanotechnologies in Russia* –2017–Vol. 12, Issue 3–4, pp 174–184.
14. K.SutthiumpornT, ManeerungY, KathiraserS, Kawi. CO_2 dry-reforming of methane over $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite (M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe): Roles of lattice oxygen on C–H activation and carbon suppression// *International Journal of Hydrogen Energy*– 2012– Vol. 37, Issue 15 – P. 11195-11207.

УДК 544.72, 54.057

Ибрагимова К.Ю., Бельянская О.С., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г.

Влияние условий синтеза сложных оксидов GdCoO₃ на их физико-химические и каталитические свойства

Ибрагимова Ксения Юрьевна, студентка 4-го курса кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;

Бельянская Ольга Сергеевна, студентка 4-го курса кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;

Крючкова Татьяна Алексеевна, к.х.н., ст. преподаватель кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва; kryuchkova-ta@rudn.ru

Шешко Татьяна Фёдоровна, к.х.н., доцент кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва; Чередниченко Александр Генрихович, д.х.н., заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

Российский университет дружбы народов (РУДН), факультет физико-математических и естественных наук, кафедра физической и коллоидной химии, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Главной задачей данной работы явилась оценка эффективности оксидных систем состава GdCoO₃, полученных при разных значениях pH, в отношении получения синтез-газа методом углекислотной конверсии метана. Установлено, что значение pH оказывает влияние на процесс кристаллизации геля в фазу перовскита. Показано, что каталитические характеристики зависят от фазового состава образцов. Наибольшей активностью обладает однофазный образец, полученный при pH 0,5, а увеличение pH ингибирует процесс кристаллизации геля в фазу перовскита и приводит к образованию аморфных образцов.

Ключевые слова: перовскиты (сложные оксиды), золь-гель синтез, кобальт, гадолиний, окислительная конверсия, метан, синтез-газ

INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF SYNTHESIS OF COMPLEX GdCoO₃ OXIDES ON THEIR PHYSICO-CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES

Ibragimova K. Yu., Belyanskaya O. S., Kryuchkova T. A. *, Sheshko T. F., Cherednichenko A. G.

Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya Street, Moscow, 117198, Russian Federation

*e-mail: kryuchkova-ta@rudn.ru

The main task of this work was to evaluate the effectiveness of oxide systems of the GdCoO₃ composition obtained at different pH values in relation to the production of synthesis gas by the method of carbon dioxide conversion of methane. In turn, the pH value affects the process of gel crystallization into the perovskite phase. It is shown that the catalytic characteristics depend on the phase composition of the samples. The single-phase sample obtained at pH 0.5 has the greatest activity, and an increase in pH inhibits the gel crystallization process into the perovskite phase and leads to the formation of amorphous samples.

Keywords: oxide systems perovskites (complex oxides), sol-gel synthesis, cobalt, gadolinium, oxidative conversion, methane, synthesis-ga

Введение

В рамках направления «устойчивого развития» на первый план выходят две основные проблемы: загрязнение окружающей среды и альтернативные источники топлива [1,2]. Быстрый рост населения земли приводит к увеличению масштабов использования ископаемого топлива и к нехватке энергии. По причине быстрого развития химической промышленности некоторые водоемы загрязнены промышленными отходами, антибиотиками и пестицидами. Решением этих проблем является поиск новых научных решений и внедрение их в промышленность. С целью развития экологически чистой энергетики ученые постоянно находятся в поиске новых экологичных материалов. Примером такого «экологичного» решения являются соединения со структурой перовскита. Данные системы обладают высокой активностью и термической стабильностью, в результате чего находят применение как катализаторы высокотемпературных процессов. А более низкая

стоимость перовскитов, по сравнению с традиционными катализаторами на основе благородных металлов, делает их использование экономически выгодным [3].

Для регулирования свойств получаемых сложных оксидов исследователи применяют различные методы синтеза и условия проведения реакции. Ранее синтез перовскитов приводил к получению неоднородных оксидов с крупным размером частиц. Наиболее поздние методы синтеза, такие как золь-гель, гидротермальный метод, метод соосаждения и темплатный метод позволяют получать перовскиты высокой чистоты и регулировать их морфологию.

В связи с этим, целью данной работы являлось исследование каталитической активности систем со структурой перовскита GdCoO₃ в процессе углекислотной конверсии метана, установление связи между условиями синтеза, физико-химическими свойствами сложных оксидов и их каталитическими характеристиками.

Экспериментальная часть

Синтез и характеристика сложных оксидов.

Синтез сложного оксида $GdCoO_3$ провели по золь-гель технологии. Для синтеза $GdCoO_3$ нитраты кобальта и гадолиния в мольном соотношении 1:1 растворяли в небольшом количестве воды и помещали на магнитную мешалку с терморегулятором. К полученному раствору при постоянном перемешивании добавляли лимонную кислоту (весовое соотношение кислота:нитраты 2,5:1). pH полученного раствора доводили до значений 0,5, 4, 6 и 8 раствором аммиака 25%, нагревали до температуры 80°C и перемешивали до образования геля. Гель высушивали при температуре 110°C , а затем прокаливали при температуре 700°C в течение 10 часов.

Качественный анализ синтезированных сложных оксидов проводили с помощью РФА и ИК-спектроскопии. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение $\text{CuK}\alpha$) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Съемка проводилась в кюветах из оргстекла. Для снятия ИК-спектров образцов использовался спектрофотометр Nicolet 6700. Для анализа использовали пробы в виде порошка. Пробоподготовку проводили методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Была применена приставка, оснащённая поликристаллическим алмазом. Спектры записывались в средней и дальней ИК-областях ($4000-400\text{ см}^{-1}$).

Методика каталитического эксперимента.

Каталитический эксперимент осуществлялся в проточной каталитической установке в интервале температур $773-1223\text{ K}$ при атмосферном давлении, объемная скорость реакционной смеси составляла $0,9 - 1,0\text{ л/ч}$. Анализ получаемой реакционной смеси осуществлялся хроматографическим методом на приборе Кристалл 5000 (насадочная колонка Rogarak Q, газ-носитель – Ar , $l - 2\text{ м}$, $d - 3\text{ мм}$) с использованием соединенных последовательно детекторов по теплопроводности и пламенно-ионизационного. Значения конверсий и скоростей образования продуктов реакции и селективности по ним при каждой заданной температуре измерялись после достижения стационарного состояния, о котором судили по постоянству площадей хроматографических пиков, и рассчитывались на единицу массы катализатора.

Обсуждение результатов

Для описания фазового состава образцов $GdCoO_3$ (далее, GCO), полученных при разных значениях pH, были использован метод рентгеновской дифракции. Для качественной интерпретации полученных спектров использовали базу данных PDF2. На рисунке 1 представлены полученные дифрактограммы для всей линейки образцов. Можно заметить, что структуре перовскита соответствует только образец GCO pH 0,5, о чем свидетельствует 100% пик в области $2\theta \approx 33,9^\circ$. На дифрактограмме образца, полученного при pH 4

наблюдается малоинтенсивные пики в области $2\theta \approx 28,6^\circ$ и $2\theta \approx 33,9^\circ$, которые могут свидетельствовать о начале формирования оксида гадолиния (III) (Gd_2O_3) и перовскитной фазы. Образец, синтезированный при pH 6 оказался аморфным, кристаллическая фаза не сформирована. Дифрактограмма образца $GdCoO_3$, полученного при pH 8, соответствует Gd_2O_3 с кубической структурой (PDF # 01-074-8036).

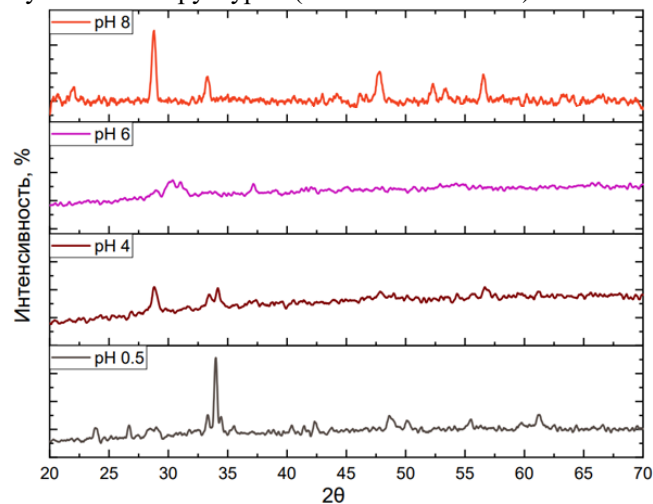


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов GCO, полученных при варьировании pH среды

Влияние pH раствора во время синтеза на формирование структуры перовскитов можно наблюдать на ИК-спектрах, представленных на рисунке 2.

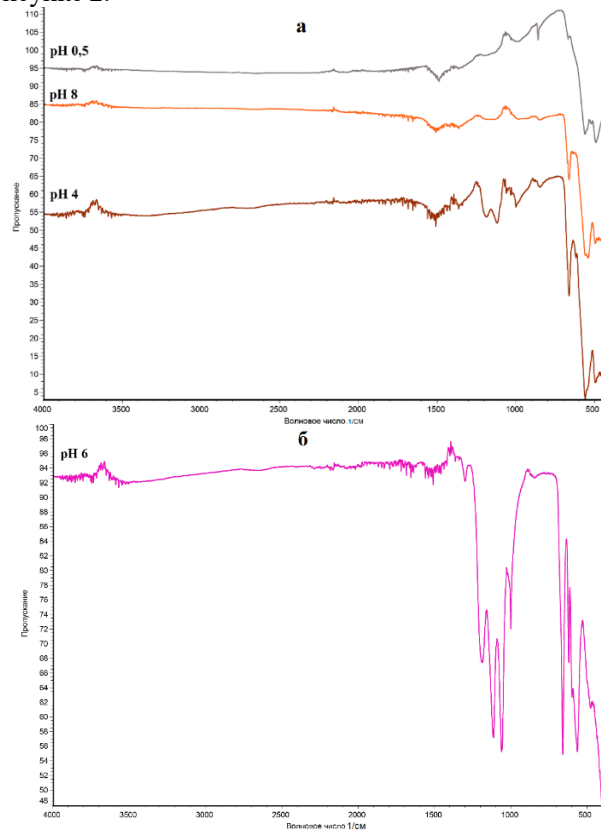


Рисунок 2. ИК-спектры образцов GCO, полученных при варьировании значений pH в синтезе

Исследование функциональных групп проводилось в интервале длин волн от 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} . О наличии связей Co-O , O-Co-O и Gd-O-Co

свидетельствуют полосы поглощения при ~ 560 см^{-1} , ~ 660 см^{-1} и ~ 500 см^{-1} , соответственно. Следует отметить, что интенсивность полосы, отвечающей за колебание мостиковой связи O-Co-O, характерной для оксида Co_2O_3 , уменьшается в следующей последовательности: GCO pH 6 > GCO pH 4 > GCO pH 8 и практически отсутствует у образца GCO pH 0,5. Также на ИК-спектре образца GCO pH 0,5 присутствует полоса при ~ 1480 см^{-1} , принадлежащая колебаниям связи N-O ионе NO_3^- , при этом на ИК-спектрах GCO pH 8 и GCO pH 4 данная полоса имеет небольшую интенсивность, и вовсе отсутствует для образца GCO pH 6. Видно, что вид спектра GCO pH 6 значительно отличается от ИК-спектров остальных образцов: присутствует широкая интенсивная полоса в области 1000-1190 см^{-1} , которая относится к колебаниям связи C-O и принадлежит остаткам лимонной кислоты [4]. Полосы поглощения, относящиеся к остаткам органических соединений, присутствуют и в ИК-спектрах образца GCO pH 4, однако они не отличаются высокой интенсивностью.

Количество электроноакцепторных центров на поверхности сложного оксида может оказывать

значительное влияние на его каталитические свойства. Предполагая, что одна молекула пиридина адсорбируется на одном кислотном центре (понятие одноточечной адсорбции), были определены количества электроноакцепторных центров поверхности исследованных сложных оксидов. Результаты исследования полученных катализаторов на наличие электроноакцепторных центров на поверхности представлены в таблице 1. По полученным кинетическим зависимостям количества адсорбированного пиридина была определена скорость адсорбции, характеризующая силу кислотных центров. По тангенсу угла наклона касательной к начальному участку определяли скорость W_1 , характеризующую быстрый период реакции на центрах первого типа (центры быстрой адсорбции). По тангенсу угла наклона прямых определяли скорость W_2 на центрах второго типа (медленная адсорбция). Видно, что кислотность среды при проведении синтеза сложных оксидов оказывает влияние на их электроноакцепторные свойства поверхности.

Таблица 1. Результаты определения электроноакцепторных центров, кислородной нестехиометрии (\square) и эффективной степени окисления образцов GCO

Образец	W_1 , мкмоль/г·мин	W_2 , мкмоль/г·мин	Γ_{max} , мкмоль/г	$\square \pm \square$	Эффективная степень окисления Co^{n+}
GCO pH 0,5	0,080	0,042	4,2	$0,171 \pm 0,009$	2,659
GCO pH 4	0,119	0,052	8,3	$0,185 \pm 0,007$	2,629
GCO pH 6	0,108	0,061	7,5	$0,057 \pm 0,007$	2,886
GCO pH 8	0,072	0,044	5,7	$0,146 \pm 0,007$	2,708

Максимальные значение предельной адсорбции пиридина было отмечено на образцах GCO pH 4 и GCO pH 6 – 8,3 мкмоль/г и 7,5 мкмоль/г. Завышенные значения для этих сложных оксидов объясняются несформированной структурой, поскольку аморфные образцы как правило обладают большей удельной поверхностью. Также можно отметить, что на образцах GCO pH 4 и GCO pH 6 скорости быстрой и медленной адсорбции принимают значения больше, чем на образцах GCO pH 8 и GCO pH 0,5.

Определение кислородной нестехиометрии позволяет оценить количество «кислородных вакансий» и, в связи с этим, представляет собой большой интерес для описания структуры полученных образцов. В связи с этим методом йодометрического титрования была проведена оценка кислородной нестехиометрии. Результаты представлены в таблице 1.

Поскольку расчет проводился с учетом того, что все структуры кристаллизовались в фазу перовскита GdCoO_3 , такое различие в значениях \square для образцов одинакового предполагаемого химического состава связано с несформированной (аморфной) структурой в случае образцов GCO pH 4 и GCO pH 6 и образованием фазы Gd_2O_3 в случае GCO pH 8 и подтверждается результатами РФА-анализа. Таким образом, выявление корреляции между количеством кислородных

вакансий и условиями синтеза с варьированием pH не представляется возможным.

Для выявления влияния pH при золь-гель синтезе на каталитические характеристики сложного оксида GdCoO_3 был проведен эксперимент в условиях реакции УКМ.

На рисунке 3 приведены температурные зависимости конверсий исходных веществ и выходы продуктов реакции. Видно, что значение pH в синтезе оказывает существенное влияние на каталитические свойства полученных образцов. При pH=0,5 конверсии метана и углекислого газа достигали 96%, а $Y(\text{CO})$ и $Y(\text{H}_2)$ принимали значение $\sim 50\%$. Для остальных образцов рост всех характеристик происходил в порядке pH 6 < pH 4 < pH 8. Отметим, что на образце GCO pH 8 конверсии и выходы продуктов реакции становятся такими же как на образце GCO pH 0,5 только при конечной температуре катализа. На образцах GCO pH 4 и pH 6 конверсии составили 62% и 26% соответственно, а конверсии углекислого газа – 77% и 49%. Видно, что для этих образцов конверсии углекислого газа значительно превышают конверсии метана. Такая же зависимость наблюдается и в отношении продуктов реакции: на образце GCO pH 4 было получено на 13% меньше водорода, для образца GCO pH 6 эта разница составила 16%.

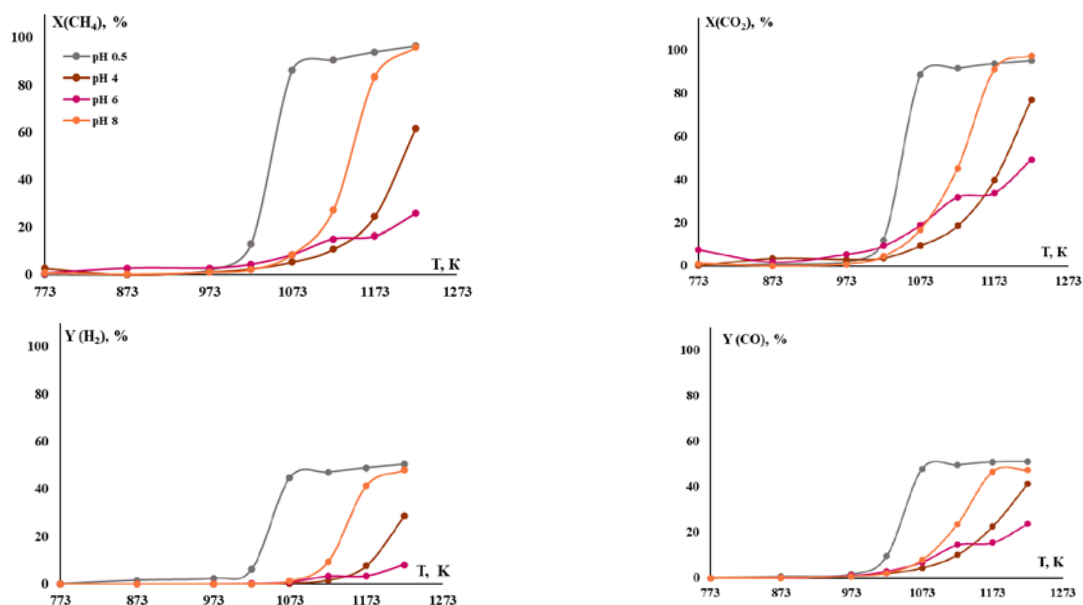


Рисунок 3. Конверсии метана (а), углекислого газа (б), выходы монооксида углерода (в) и водорода (г) для образцов GCO, полученных при варьировании значений pH в синтезе

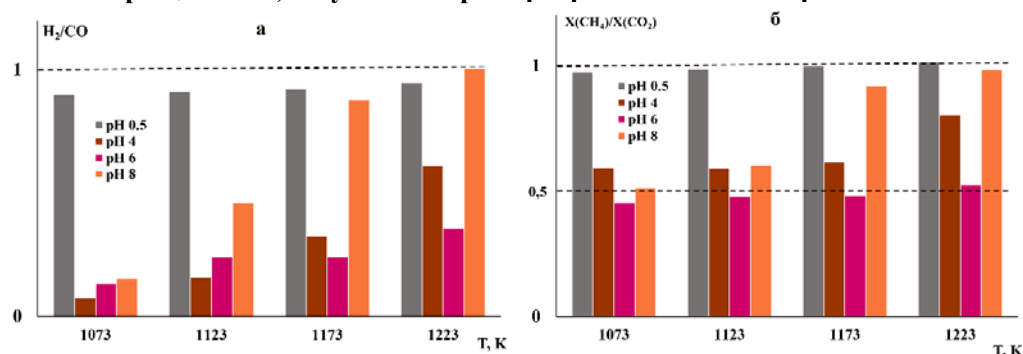
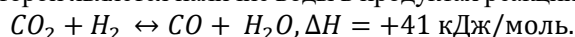


Рисунок 4. Соотношение синтез газа (а) и конверсий реактантов (б) для образцов GCO, полученных при варьировании значений pH в синтезе

На рисунке 4а представлены данные по полученному соотношению синтез-газа. Видно, что для образца GCO pH 0,5, начиная с температуры 1073 К, соотношение синтез газа приближается к стехиометрическому. Для остальных катализаторов в высокотемпературном интервале наблюдается увеличение соотношения H_2/CO , однако, оно приближается к 1 только для образца GCO pH 8.

Расчет соотношения конверсий метана и диоксида углерода показал (рисунок 4б), что пониженные значения показателей $X(CH_4)/X(CO_2)$ и H_2/CO могут свидетельствовать о протекании побочной реакции обратной паровой конверсии CO, подтверждением которой является наличие воды в продуктах реакции:



Заключение

Комплексный анализ полученных данных физико-химического анализа и каталитических экспериментов на образцах $GdCoO_3$, которые были получены путем варьирования значений pH в ходе синтеза, позволил сказать, что получение кобальтитов гадолиния $GdCoO_3$ в сильноокислой среде при pH 0,5 наиболее благоприятно сказывается на его каталитических характеристиках в условиях УКМ. Данное значение pH способствует формированию сложного оксида со структурой перовскита, каталитические характеристики

которого оказались лучше по сравнению с другими образцами из исследуемой серии. Увеличение pH в щелочную область ингибирует процесс кристаллизации геля в фазу перовскита и приводит к образованию аморфных образцов.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН и стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1).

Список литературы

1. Yang Y, Yang Y, Pei Z, Wu KH, Tan C, Wang H, et al. Recent Progress of Carbon-Supported Single-Atom Catalysts for Energy Conversion and Storage // *Matter*, 2020, 3(5), pp. 1442–76.
2. Li M, Han N, Zhang X, Wang S, Jiang M, Bokhari A, et al. Perovskite oxide for emerging photo(electro)catalysis in energy and environment // *Environmental Research*. 2022, 205, p. 12544.
3. Peña M. A. and Fierro J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // *Chem. Rev.* - 2001. - V. 101. - p. 1981.
4. Li L, Wang X, Lan Y, Gu W, Zhang S. Synthesis, Photocatalytic and Electrocatalytic Activities of Wormlike $GdFeO_3$ Nanoparticles by a Glycol-Assisted Sol-Gel Process // *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(26), pp. 9130–6.

УДК 661.183.2

Джессу Лубо Ивон Седрик, Хабте Хабен Хайте, Ткабо Тевельде Сахле, Чередниченко А. Г.

Исследование адсорбции паров бутилового спирта (бутанол-1) активированным углем

Джессу Лубо Ивон Седрик - аспирант кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

Хабте Хабен Хайте - аспирант кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

Ткабо Тевельде Сахле - аспирант кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

Чередниченко Александр Генрихович – д.х.н., заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва

Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.
e-mail: cherednichenko-ag@rudn.ru

В ходе проведенных исследований были определены параметры удельной поверхности активированного угля Baojun 3.0/70 китайского производства и изучены закономерности процесса адсорбции паров бутилового спирта при температуре 25,0 °С. Анализ полученных результатов показал, что удельная поверхность исследуемого образца сорбента составляет 890 м²/г, а его сорбционная емкость по отношению к парам бутилового спирта равна 0,039 г/г. Кинетика процесса поглощения паров бутилового спирта хорошо описывается уравнением псевдопервого порядка Лагергрена. При использовании уравнения псевдовторого порядка Хо-Маккея результаты расчетных и экспериментальных значений показали удовлетворительное совпадение. Для математического описания динамики процесса адсорбции была также использована диффузионная модель Еловича, которая подтвердила вклад диффузии адсорбата в общую скорость процесса адсорбции паров бутилового спирта. Полученные результаты подтвердили эффективность использования активированного угля Baojun 3.0/70 в процессах очистки воздуха от летучих органических соединений (ЛОС).

Ключевые слова: активированные угли, адсорбция газов, летучие органические соединения, охрана окружающей среды

STUDY OF THE ADSORPTION OF BUTYL ALCOHOL VAPORS WITH ACTIVATED CARBON

Djessou Loubo Yvon Cedric, Habte Haben Haile, Tkabo Tewelde Sahle, Cherednichenko Alexander Genrikhovich Peoples' Friendship University of Russia, 6 Miklukho-Maklaya str., Moscow, 117198, Russia.

During the conducted studies, the parameters of the specific surface of activated carbon Baojun 3.0/70 of Chinese production were determined and the regularities of the process of adsorption of butyl alcohol vapors at a temperature of 25 °C were studied. Analysis of the obtained results showed that the specific surface area of the sorbent sample under study is 890 m²/g, and its sorption capacity with respect to, butyl alcohol vapors is 0.039 g/g. The kinetics of the vapor absorption process of butyl alcohol is well described by the pseudo-first order Lagergren equation. When using the pseudo-second order Ho-Mackay equation, the results of the calculated and experimental values showed a satisfactory coincidence. To mathematically describe the dynamics of the adsorption process, the Elovich diffusion model was also used, which confirmed the contribution of the adsorbate diffusion to the overall rate of the butyl alcohol vapor adsorption process. The results obtained confirmed the effectiveness of using Baojun 3.0/70 activated carbon in air purification processes from volatile organic compounds (VOCs).

Key words: activated carbon, gas adsorption, volatile organic compounds, environmental protection

Техногенная деятельность человека неразрывно связана с развитием мирового промышленного производства и неизбежно сопровождается дальнейшим ухудшением экологической обстановки из-за попадания в атмосферу и водные бассейны токсичных продуктов [1]. Особое место среди опасных загрязнений занимают органические соединения, в т.ч. летучие органические соединения (ЛОС), которые попадают в окружающую среду с газовыми выбросами или с неочищенными сточными водами [2]. Чаще всего к ЛОС относятся органические растворители, которые используются при проведении синтеза и приготовления товарных форм химической и фармацевтической продукции. В настоящее время существует целый ряд технологических решений, позволяющих не только добиться значительного уменьшения содержания ЛОС в атмосфере и сточных водах, но и решить задачу создания замкнутых производственных циклов. При этом одновременно достигается

глубокая очистка газовых выбросов, водных стоков и осуществляется рецикл органических растворителей в технологический процесс [2].

Для достижения необходимой эффективности при решении экологических задач часто используют сочетание нескольких методов очистки, рассчитанных на предварительную и финишную обработку загрязненной воды или воздушной среды. В современных технологиях очистки значительный практический интерес представляют активированные угли [3]. Они обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к химическим соединениям различной природы и состава, способны к регенерации, имеют низкую себестоимость и успешно используются на стадии финишной очистки воды и газовых выбросов [1-3]. В настоящее время известно большое количество промышленных марок активированных углей различного назначения. Их разнообразие определяется конкретными условиями получения и свойствами исходного сырья [2]. Высокие

технические характеристики делают эти углеродные сорбенты важными компонентами современных мировых технологий.

Экспериментальная часть

Эксперименты по исследованию процесса адсорбции паров бутилового спирта проводили при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Образец активированного угля Baojun 3.0/70 массой около 5,0 г помещали в открытый бюкс и выдерживали 2 часа при температуре 150°C в сушильном шкафу при атмосферном давлении. Затем бюкс с образцом закрывали крышкой и охлаждали до комнатной температуры. В эксикатор объемом 3,0 литра заливали 250 мл бутилового спирта и плотно закрывали его крышкой. Для проведения эксперимента в бюкс помещали точную навеску (около 2,5 г) высушенного образца активированного угля, закрывали бюкс крышкой и определяли общую массу на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г. Затем открытый бюкс помещали на опорную решетку эксикатора с органическим растворителем, избегая контакта с жидкой фазой, крышку эксикатора закрывали и начинали отсчет времени. Количество адсорбируемого растворителя в исследуемом активированном угле определяли гравиметрическим методом. Для этого через определенные интервалы времени эксикатор быстро открывали, бюкс с образцом закрывали крышкой, доставали из эксикатора и взвешивали на аналитических весах. Полученный результат фиксировали, а бюкс с образцом возвращали в эксикатор для продолжения эксперимента. Последнее измерение, соответствующее состоянию полного насыщения (равновесия), проводили через 24 часа после начала эксперимента. Расчет удельного количества адсорбированного вещества в расчете на 1 г сорбента (г/г) проводили по формуле (1):

$$q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (1)$$

где q_t – количество адсорбированного бутилового спирта, г/г; m_0 и m_t – масса бюкса с АУ в начале эксперимента и в текущий момент времени, г.

На основании полученных данных определяли зависимость удельного количества поглощенного бутилового спирта от времени. Для выяснения закономерностей процесса адсорбции кинетические результаты обрабатывались с использованием уравнения Лагергрена псевдопервого порядка (2), Хо-Маккея псевдовторого порядка (3), диффузионного уравнения Еловича (4) [4]:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.203} \times t \quad (2)$$

где q_e и q_t – адсорбционная емкость в момент равновесия и в момент времени t , г/г; t – время, мин; k_1 – константа скорости псевдопервого порядка, мин^{-1} .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_2 \times q_{e2}} + \frac{1}{q_e} \quad (3)$$

где q_e и q_t – удельная адсорбционная емкость в момент равновесия и в момент времени t , г/г; t –

время, мин; k_2 – константа скорости псевдовторого порядка, $\text{г/г} \times \text{мин}$.

$$qt = \frac{1}{\beta} \times \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \times \ln t \quad (4)$$

где q_t – удельная адсорбционная емкость в момент времени t , г/г; β – константа десорбции, г/г; α – начальная скорость адсорбции, $\text{г/г} \times \text{мин}$.

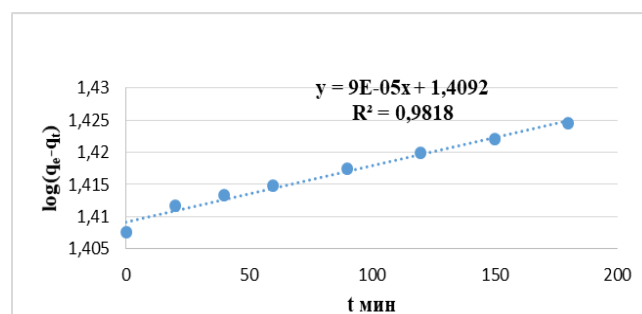
Полученные результаты приведены в табл. 1

Таблица.1. Результаты моделирования процесса адсорбции паров бутилового спирта активированным углем Baojun 3.0/70

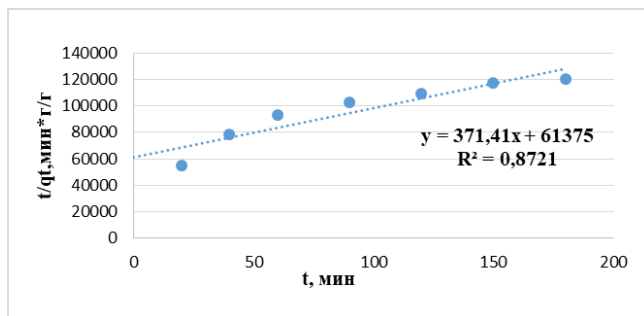
Название модели	Значение параметров математического описания процесса		
	Лагергрена Baojun 3.0/70	$K_1, \text{мин}^{-1}$	$q_e, \text{г/г}$
	0,0002	0,0390	0,982
Хо-Маккея Baojun 3.0/70	$K_2, \text{г/г} \times \text{мин}$	$q_e, \text{г/г}$	R^2
	2,2476	0,0027	0,872
Еловича Baojun 3.0/70	$\alpha, \text{г/г} \times \text{мин}$	$\beta, \text{г/г}$	R^2
	0,000037	2000	0,921

Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что равновесное значение удельной сорбционной емкости (q_e) при адсорбции паров бутилового спирта у активированного угля Baojun 3.0/70 составляет 0,039 г/г. При этом кинетика процесса значительно лучше описывается уравнением Лагергрена (всеядного порядка), чем уравнением Хо-Маккея (псевдовторого порядка). Использование диффузионного уравнения Еловича для описания динамики процесса адсорбции бутилового спирта также показало хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных (рис.1). Таким образом, обнаруженные закономерности обусловлены особенностями связывания адсорбата с поверхностью адсорбента и диффузией молекул бутилового спирта к внешней и внутренней поверхности активированного угля.



а)



б)

Рис.1 Результаты, полученные при использовании уравнений Лагергрена (а) и Хо-Маккея (б) для описания процесса адсорбции паров этилового спирта активированного угля Ваојун 3.0/70.

Выводы

В ходе проведенных исследований были изучены количественные закономерности процесса адсорбции паров этилового спирта промышленным активированным углем Ваојун 3.0/70 китайского производства, изготовленного из скорлупы кокосового ореха. Показано, что кинетика процесса адсорбции использованного алифатического спирта хорошо описывается уравнением псевдопервого порядка Лагергрена. Применение уравнения псевдовторого порядка Хо-Маккея дало удовлетворительные результаты. Использование уравнения Еловича, учитывающее влияние диффузионных факторов на внешней поверхности и

внутри пор адсорбента на ход адсорбции этилового спирта, также показало хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Следует отметить, что высокая эффективность адсорбента в рассматриваемом процессе связана с большим количеством микро- и мезопор, образующихся в процессе его промышленного производства и обеспечивающих высокую сорбционную емкость активированного угля при поглощении паров этилового спирта. Существенную роль в определении эффективности работы адсорбента играет также показатель распределения пор по размерам. Все эти факторы подтверждают возможность эффективного использования активированного угля Ваојун 3.0/70 для очистки воздушной атмосферы и промышленных газовых выбросов от летучих органических соединений (ЛОС).

Литература

1. Б.Н. Фрог, А.Г. Первов. Водоподготовка М.: АСВ, 2015, 512 с.
2. В.М. Мухин, В.Н. Клушин. Получение и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2012, 305 с.
3. Ю.А. Лейкин. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. М.: БИНОМ, 2015, 416 с.
4. А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. Физическая химия. Учебник для ВУЗов. М.: Химия, 2012, 840 с.

УДК 544.478, 544.473

Ахмина П.В., Скворцова Л.Г., Квантришвили М.Г., Токарев В.П., Бородин Е.М., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г.

Эффект частичного и полного замещения Ni → Fe в GdNiO₃ на каталитические свойства в синтезе Фишера-Тропша

Ахмина Полина Владимировна, студентка 1-го курса магистратуры кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;

Скворцова Лилия Гивиевна, аспирант 1-го года кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва; skvortsova-lg@rudn.ru

Квантришвили Мария Георгиевна, студент 4-го курса бакалавриата кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;

Токарев Владислав Павлович, студент 4-го курса бакалавриата кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Крючкова Татьяна Алексеевна, к.х.н., ст. преподаватель кафедры Физической и коллоидной химии РУДН;

Бородин Елизавета Михайловна, аспирант 2-го года кафедры Физической и коллоидной химии РУДН;

Шешко Татьяна Фёдоровна, к.х.н., доцент кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;

Чередниченко Александр Генрихович, д.х.н., профессор кафедры Физической и коллоидной химии РУДН.

Российский университет дружбы народов (РУДН), факультет физико-математических и естественных наук, кафедра физической и коллоидной химии, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

В данном исследовании изучено влияние частичного и полного замещения никеля на железо в структуре перовскита на каталитические характеристики: выход продуктов реакции и селективности по легким олефинам. Установлена корреляция между составом сложного оксида и его каталитическими свойствами. При замещении никеля на железо в В-позиции происходит уменьшение скорости образования диоксида углерода и метана. Вместе с этим происходит увеличение селективности по легким олефинам, под действием реакционной среды происходит активация поверхности катализаторов.

Ключевые слова: синтез Фишера – Тропша, гидрирование оксидов углерода, синтез-газ, легкие олефины, катализ, перовскиты

PARTIAL AND FULL SUBSTITUTION EFFECT Ni → Fe in GdNiO₃ ON CATALYTIC PROPERTIES IN FISHER-TROPSH SYNTHESIS

Akhmina P.V., Skvortsova L.G. *, Kvantrishvili M.G., Tokarev V.P., Borodina E.M., Kryuchkova T.A., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G.

Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, Russian Federation

In this study, the influence of partial and complete substitution of nickel for iron in the perovskite structure on the catalytic characteristics: yield of reaction products and selectivity for light olefins was investigated. The correlation between the composition of the complex oxide and its catalytic properties has been established. When nickel is replaced by iron in the B-position, the rate of formation of carbon dioxide and methane decreases. At the same time there is an increase in the selectivity for light olefins, under the action of the reaction medium there is an activation of the catalyst surface.

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, hydrogenation of carbon oxides, syngas, light olefins, catalysis, perovskite

Введение

Легкие олефины, к которым относятся этилен, пропилен и бутулен, являются составными частями химических веществ, широко используемых в полимерной и химической промышленности [1-3]. Легкие олефины обычно производятся из ископаемого топлива, включая нефть, газойль и легкие алканы, с помощью процессов каталитического крекинга [3,4]. Однако, несмотря на быстрый рост спроса на легкие олефины в последние годы, истощение запасов ископаемого топлива может ограничить производство легких олефинов в ближайшие годы.

Легкие олефины могут быть получены путем гидрирования СО до углеводородов по реакции синтеза Фишера-Тропша (FTS). Хотя для реакции ФТС обычно используются различные типы катализаторов, включая катализаторы на основе Fe, Co, Pd и Ni, только катализаторы на основе Fe могут обеспечить высокую селективность по

углеводородам C₂-C₄, включая олефины, при низкой производительности по метану [5-7]. Эффективными являются и нанесенные катализаторы, которые содержат металлы подгруппы Pt, но основным недостатком данных образцов связан как с дороговизной образцов, так и со склонностью к отравлению. К тому же, при использовании традиционных катализаторов спектр получаемых продуктов оказывается очень широким.

Оксиды со структурой перовскита (ABO₃) благодаря высокой термической устойчивости, возможности регулирования физико-химических свойств и низкой стоимости рассматривают как альтернативу традиционным катализаторам, содержащим благородные и переходные металлы, для многих промышленных процессов. Одним из преимуществ перовскитоподобных оксидов является возможность создания широкого спектра композиций путём полного/частичного, а также изовалентного/неизовалентного замещения катионов

А и В с сохранением структуры. Это позволяет регулировать стабильность структуры, электронные, окислительно-восстановительные и поверхностные свойства сложных оксидов, создавая новые функциональные материалы.

Экспериментальная часть

Синтез сложных оксидов $GdFe_xNi_{1-x}O_3$ ($x=0; 0,2; 0,5; 0,8; 1$) был осуществлен по золь-гель технологии с применением цитрат-нитратной методики при атмосферном давлении [5].

Для подтверждения качественного состава образца был применен метод рентгенофазового анализа порошков (ARL X'TRA, Rigaku «MiniFlex II») при комнатной температуре с $CuK\alpha$ излучением, интервал сканирования углов $-2\theta = 10 - 60^\circ$, скорость сканирования $- 5^\circ/\text{мин}$. Полученные дифракционные картины были проанализированы путем сравнения имеющихся отражений с данными базы ICDD-PDF2, полученные данные позволили сделать вывод о фазовом составе исследуемых соединений.

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при $T = 77\text{ K}$ на приборах Nova 4200e (Quantachrome) и QuadrasorbSI, образцы предварительно дегазировали при 300°C в течение 5 часов. Полученные изотермы адсорбции-десорбции использовали для оценки удельной поверхности образцов методом БЭТ.

Тестирование каталитической активности сложных оксидов $GdFe_xNi_{1-x}O_3$ в процессе Фишера - Тропша проводили при атмосферном давлении в температурном интервале от 523 K до 723 K с объемной скоростью газовой смеси $1,5\text{ л/час}$ в проточной каталитической установке с U-образным реактором с неподвижным слоем. Помимо навески катализатора в установку помещали кварц для увеличения реакционной поверхности и предотвращения спекания образца. Анализ продуктов был осуществлен хроматографическим методом на приборе Кристалл 5000.1 с использованием детектора по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационного детектора (ПИД), которые соединены последовательно. Количественный анализ состава реакционной смеси по каждому компоненту был проведен с помощью метода абсолютной калибровки с применением программ Хроматэк Аналитик 3,0 и Microsoft Excel, а значения скоростей расходования реагентов и образования продуктов

измерялись после достижения стационарного состояния, определяемого по постоянству площадей пиков.

Результаты эксперимента и обсуждение результатов

На рисунке 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов. Для образцов $GdFe_xNi_{1-x}O_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$) на дифрактограммах присутствуют пики с $2\theta = 32,9^\circ$, которые характеризуют фазу перовскита.

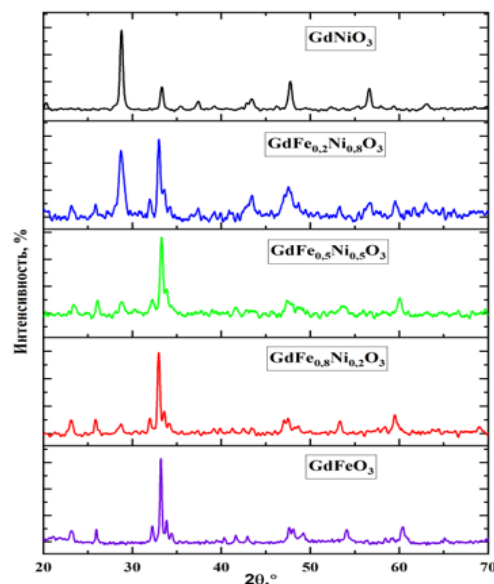


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов $GdNi_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0; 0,2; 0,5; 0,8; 1$).

При соотношении положений и интенсивностей пиков на дифрактограммах $GdFe_xNi_{1-x}O_3$ ($x = 0,2; 0,5; 0,8; 1$) не было выявлено явных различий по составу образцов. Однако в чистом никелите перовскитный пик не образуется. Это можно объяснить нестабильностью Ni^{3+} .

На рисунке 2 представлены температурные зависимости конверсии монооксида углерода. Видно, что для всех катализаторов в каталитической области температур значения лежат в диапазоне $85 - 98\%$. Частичное и полное замещение в В-позиции перовскита никеля на железо приводит к росту конверсий, а наиболее значимый эффект (возможно, синергетический) наблюдается для образца с эквимольным содержанием Ni-Fe.

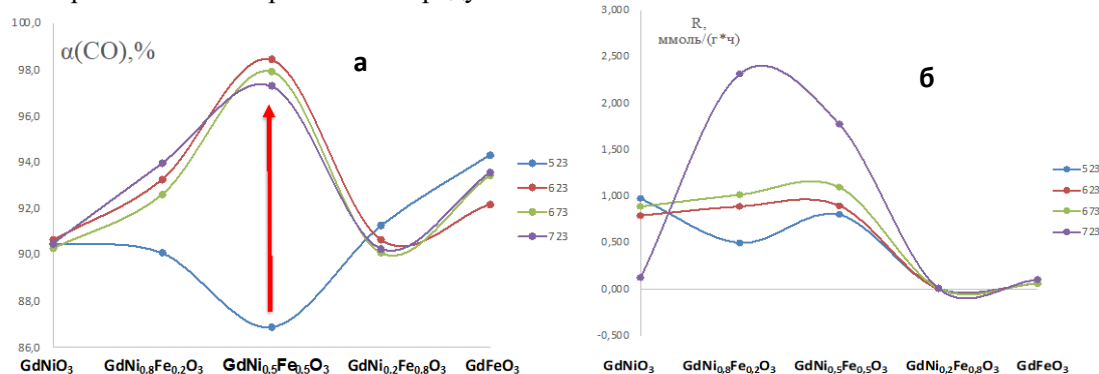


Рисунок 2. Температурные зависимости конверсий монооксида углерода (а) и скорости образования CO_2 (б) на $GdFe_xNi_{1-x}O_3$ ($x=0; 0,2; 0,5; 0,8; 1$)

Для всех образцов процесс гидрирования монооксида углерода сопровождался образованием CO_2 , скорость образования которого возрастала с ростом температуры реакции (рис. 2б). По мере увеличения содержания железа в образцах наблюдается уменьшение скорости образования диоксида углерода, достигая минимальных значений на образце с 20%-ным содержанием никеля.

Ранее, было показано, что на сложных оксидах GdFeO_3 , адсорбция CO протекает преимущественно на А-центрах перовскита [8] с образованием карбонатных комплексов $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и образование CO_2 происходит в результате распада этих комплексов при повышении температуры. Присутствие CO_2 среди продуктов реакции также может быть связано и с протеканием побочной реакции Белла-Будуара $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$.

При сравнении количественных соотношений продуктов гидрирования всех катализаторов наблюдается закономерность увеличения количества получаемых олефинов и уменьшения количества метана при постепенном замещении никеля железом в В-позиции. Преобладающее количество легких олефинов достигается при использовании катализатора перовскитного типа с 20%-ным содержанием никеля (рис. 3.). Изменение температуры практически не оказывает влияния.

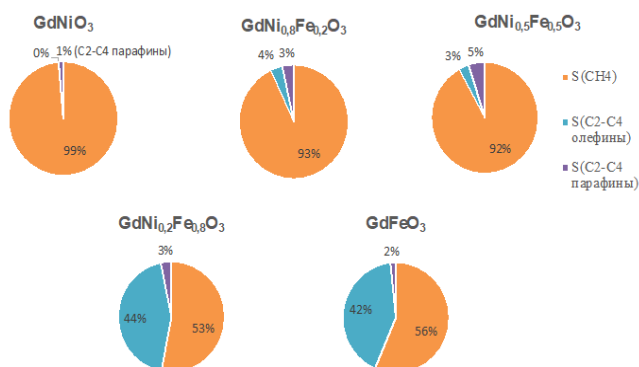


Рисунок 3. Диаграммы распределения продуктов реакции гидрирования монооксида углерода при $T=673\text{ K}$.

Расчет селективности C_{2-3}^{\neq} показал, что замещение никеля на железо в В-позиции структуры перовскита приводит к увеличению селективности в отношении легких олефинов и, соответственно, увеличение C_{2-4}^{\neq}/C_{2-4}^0 , которое повышалось с ростом температуры (рис. 4). Однако при максимальной температуре эксперимента $T=723\text{ K}$ наибольшую селективность продемонстрировал образец с 20%-ным содержанием никеля. Стоит заметить, что перовскиты со структурой $\text{GdNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ и $\text{GdNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ обладают сравнимой низкой селективностью по легким олефинам при всех анализируемых температурах.

Согласно исследованным литературным источникам [9], CO может адсорбироваться молекулярно с образованием геминальных, мостиковых и линейных комплексов, а также диссоциативно. Также известно, что в ряду Fe, Co, Ni возрастает энергия связи $\text{Me}-\text{CO}$ [10], уменьшается

разность между энергиями адсорбции CO и H_2 на поверхности катализаторов.

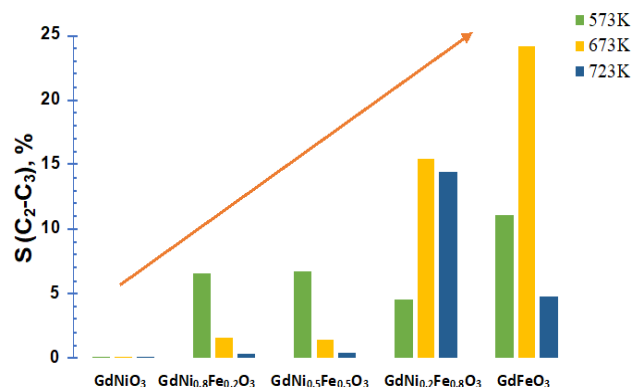


Рисунок 4. Температурная зависимость скорости образования метана (а) и этилена (б) для GdFeO_3 при проведении реакции при различных соотношениях реагентов

Поднимаясь на группу в периодической таблице, энергия связи атомов увеличивается, поскольку атомы металла становятся меньше, и перекрытие заполненных орбиталей атомами увеличивается. Как следствие, ожидается, что диссоциация будет проходить легче с уменьшением заполнения d-орбиталей и уменьшением атомного радиуса, т.е. на железе связывание $\text{C}-\text{O}$ слабее, чем на никеле и диссоциация CO протекает легче. В случае сложных оксидов GdBO_3 , адсорбция CO преимущественно протекает на А-центрах перовскита, а адсорбция водорода – на В-центрах [8].

Согласно литературным данным [11,12], водород адсорбируется на поверхности никеля и железа преимущественно в атомарной форме. С другой стороны, активность и селективность катализатора определяются и характером адсорбции CO , о чем говорилось выше. Так как на поверхности железосодержащего образца диссоциативная адсорбция CO протекает легче и есть молекулярный водород, то образование SH_x -радикалов и последующая их рекомбинация в олефины происходит легче, чем на никельсодержащих. Увеличение доли железа в образцах и повышение температуры процесса приводит к увеличению подвижности как частиц SH_x , так и атомарного водорода, что и приводит к росту количества образующегося этилена и снижению доли метана.

Для определения кинетических характеристик, таких как эффективные энергии активации образования продуктов, логарифмы предэкспоненциального множителя (косвенная характеристика числа активных центров поверхности катализатора), проводилось спрямление экспериментальных данных в линейных координатах уравнения Аррениуса.

Расчитанные значения эффективных энергий активации образования продуктов реакции и логарифмов предфактора для всех исследованных катализаторов представлены в таблице 1. Видно, что частичное и полное замещение никеля на железо приводит к снижению как кажущихся энергий активации образования метана, так и логарифмов

предэкспоненциального множителя, характеризующего активные центры поверхности катализатора, т.е. снижение скорости образования метана с увеличением доли железа в образце, прежде всего, связано со стерическим фактором.

Проведение реакции в обратном температурном режиме выявил наличие гистерезиса для значений

скорости образования метана как для образца GdNiO_3 , так и для GdFeO_3 (рис. 5). Образование гистерезисных петель против часовой стрелки демонстрирует сдвиг скоростей образования метана в область более низких температур и свидетельствует об активации катализаторов под действием реакционной среды.

Таблица 1. Скорости образования метана, этилена и пропилена, селективности по олефинам, экспериментальные энергии активации и предэкспоненциальные множители

Образец	$E_a(\text{CH}_4)$, кДж/моль	$\ln K_0(\text{CH}_4)$	$E_a(\text{C}_2\text{H}_4)$, кДж/моль	$\ln K_0(\text{C}_2\text{H}_4)$
GdNiO_3	244	43,38	127	12,98
$\text{GdFe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_3$	186	8,97	159	5,76
$\text{GdFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$	172	28	207	32,41
$\text{GdFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	87	30,44	79	22,04
GdFeO_3	150	19,38	122	13,93

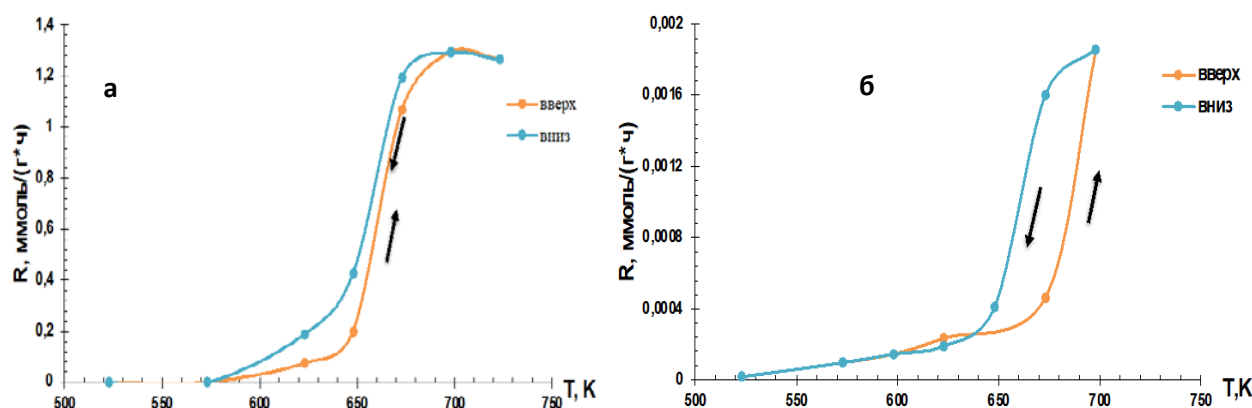


Рисунок 5. Температурная зависимость скорости образования метана для GdNiO_3 (а) и GdFeO_3 (б) при проведении реакции в режиме «нагрев-охлаждение»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены физико-химические и каталитические свойства сложных оксидов со структурой перовскитов оксидов $\text{GdFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0; 0,2; 0,5; 0,8; 1$) в реакции гидрирования монооксида углерода.

Установлена корреляция между составом сложного оксида и его каталитическими свойствами. При замещении никеля на железо в В-позиции происходит уменьшение скорости образования диоксида углерода и метана. Вместе с этим происходит увеличение селективности по легким олефинам, под действием реакционной среды происходит активация поверхности катализаторов.

Установлен синергетический эффект в действии железа-никеля для образца $\text{GdFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, который обладал наилучшими каталитическими характеристиками.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН (проект № 021521-2-000). Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Kubo, H. Iida, S. Namba, A. Igarashi, Comparison of steaming stability of Cu-ZSM-5 with those of Ag-ZSM-5, P/H-ZSM-5, and H-ZSM-5 zeolites as naphtha cracking catalysts to produce light olefin at high temperatures, *Appl. Catal. A* 489 (2015) 272–279 <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.041>;
2. A. Corma, E. Corresa, Y. Mathieu, L. Sauvanaud, S. Al-Bogami, M.S. Al-Ghrami, A. Bourane, Crude oil to chemicals: light olefins from crude oil, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 12–46 <https://doi.org/10.1039/C6CY01886F>;
3. Energy Institut. Statistical Review of World Energy 2023. ©Energy Institute 2023. <https://www.energyinst.org/statistical-review>
4. Industry Paper on Petrochemical Industry. 2020 <https://www.walkwatertalent.com/wp-content/uploads/2020/01/Industry-Paper-Petrochemicals-Industry.pdf>
5. C.G. Visconti, M. Cartinelli, L. Falbo, A. Infantes-Molina, L. Lietti, P. Forzatti, G. Laquaniello, E. Palo, B. Picutti, F. Brignoli, CO_2 hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst, *Appl. Catal. B* 200 (2017) 530–542 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.047>;

6. M. Albrecht, U. Rodemerck, M. Schneider, M. Bröring, D. Waabe, E.V. Kondratenko, Unexpectedly efficient CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons over non-doped Fe₂O₃, Appl. Catal. B 204 (2017) 119–126 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.017>;
7. X. Su, J. Zhang, S. Fan, O. Ma, T.-S. Zhao, Effect of preparation of Fe–Zr–K catalyst on the product distribution of CO₂ hydrogenation, RSC Adv. 5(2015)80196–80202 <https://doi.org/10.1039/C5RA12504A>;
8. Крючкова Т.А. Углекислотная конверсия метана на каталитических системах из сложных оксидов со структурой перовскита A_{n+1}B_nO_{3n+1} (A = Gd, Sr; B = Fe, Mn, Co). – Москва, 2019. – 189 с.
9. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. Росс. хим. ж. (Ж. Росс. хим. об-ва им Д.И. Менделеева), 2000, т. 44, № 1, с. 43-56.
10. Keith P.C. Oil Gas J., 1946, v. 45, p. 102.
11. E-H. Yang, Y-S. Noh, S. Ramesh, S. S. Lim, D. J. Moon, The effect of promoters in La_{0.9}M_{0.1}Ni_{0.5}Fe_{0.5}O₃ (M = Sr, Ca) perovskite catalysts on dry reforming of methane, Fuel Process Technol 134 (2015) 404-413. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.023>;
12. T. F. Sheshko, T. A. Kryuchkova, Y. M. Serov, I. V. Chislova, I. A. Zvereva, New Mixed Perovskite-Type Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe₂O₇ Catalysts for Dry Reforming of Methane, and Light Olefins Production, Catalysis in Industry. 9 (2017) 162–167. <http://doi.org/10.1134/S207005041702009X>;

УДК: 544.021

Зайцева Ю.М., Серомлянова К.А., Смирнова С.С., Муштаков А.Г., Вукайлович К., Маркова Е.Б.

Синтез каталитических систем для высокотемпературных органических реакций на основе высокоэнтропийных металлоорганических каркасных соединений

Зайцева Юлия Михайловна – студентка 2-го курса кафедры физической и коллоидной химии РУДН, 113226414@pfur.ru

Серомлянова Ксения Андреевна – магистрант 1-го курса кафедры физической и коллоидной химии РУДН, seromlyanova@bk.ru

Смирнова Софья Сергеевна – магистрант 1-го курса кафедры физической и коллоидной химии РУДН, 1132236964@pfur.ru

Муштаков Антон Георгиевич – аспирант 2-го года обучения кафедры физической и коллоидной химии РУДН, 1142220147@pfur.ru

Вукайлович Кристина – магистрант 2-го курса кафедры физической и коллоидной химии РУДН

Маркова Екатерина Борисовна - к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии РУДН, markova-eb@rudn.ru

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

В статье синтезированы металлоорганические каркасные системы типа LaCeNdSm(BTC) и HoErYbLu(BTC). Установлено, что образцы имеют кристаллическую структуру и высокую термостабильность до 580°C для LaCeNdSm(BTC) и до 540°C для HoErYbLu(BTC). Данные характеристики позволяют использовать полученные системы для высокотемпературных органических превращений, в частности, в реакции крекинга пропана.

Ключевые слова: MOF, высокоэнтропийные системы, термостабильность

SYNTHESIS OF POTENTIAL CATALYSTS FOR HIGH-TEMPERATURE ORGANIC REACTIONS ON THE EXAMPLE OF HIGHLY ENTROPIC ORGANOMETALLIC FRAME COMPOUNDS

Zaitseva Y.M., Seromlyanova K.A., Smirnova S.S., Mushtakov A.G., Vukaylovich K., Markova E.B.

Peoples' Friendship University in Russia named after Patrice Lumumba (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya Street, 117198 Moscow, Russia

The article synthesizes metal-organic frame systems such as LaCeNdSm(BTC) and HoErYbLu(BTC). It was found that the samples have a crystalline structure and high thermal stability up to 580°C for LaCeNdSm(BTC) and up to 540°C for HoErYbLu(BTC). These characteristics make it possible to use the obtained systems for high-temperature organic transformations, particularly, in the propane cracking reaction.

Keywords: MOF, high-entropy systems, thermal stability

Введение

Высокоэнтропийные материалы (ВЭМ) представляют собой новый класс соединений, обладающих рядом уникальных свойств. Особенности химического состава и структуры ВЭМ приводят к четырем так называемым «основным», или «сердцевинным» эффектам: эффекту высокой энтропии, эффекту искажений кристаллической решетки, эффекту замедленной диффузии и «коктейльному эффекту». Рассмотрим каждый из них. Большая механическая прочность высокоэнтропийных материалов и низкие значения электро- и теплопроводности могут быть вызваны наличием эффекта «искажения решетки», в свою очередь возникающего из-за большой разницы в размерах атомов, образующих каждый компонент [1]. С этим эффектом тесно связан эффект «медленной диффузии», так как считается, что серьезное искажение решетки у ВЭМ повышает энергетический барьер атомной диффузии [2], что ведет к образованию наноразмерных соединений. Эффект «коктейля» означает, что синергетическая реакция между различными компонентами элементов ВЭМ приведет к появлению различных свойств: термоэлектрической, адсорбционной и магнитной

активностей [3,4]. Примеры высокоэнтропийных материалов могут быть самыми разнообразными: поликомпонентные оксиды, высокоэнтропийные металлические стёкла, и высокоэнтропийные металлоорганические каркасные соединения. Последний класс соединений вызывает в последние годы всё больший и больший интерес у исследователей. Металлоорганические каркасные соединения – (Metal-Organic Frameworks – MOFs) – это материалы, состоящие из неорганических кластеров металлов, связанных с молекулами органического линкера. Уникальность данного класса соединений наблюдается за счёт наличия у них пустот в структуре каркаса. Основная сфера применения MOF – катализ вследствие наличия большого количества каталитических центров на данных твёрдых пористых телах, однако применение классических металлоорганических каркасных соединений в высокотемпературном катализе ограничено из-за их низкой термостабильности. ВЭМ априорно высокотермостабильны, соответственно, высокоэнтропийные MOF являются потенциальными катализаторами в высокотемпературном синтезе.

Целью данной работы является синтез поликомпонентных MOF LaCeNdSm(BTC) и

HoErYbLu(BTC) (здесь и далее BTC – 1,3,5-бензолтрикарбоксилат (тримезат)-анион ($C_6H_3(COO)_3$) $^{3-}$), установление их состава и строения и оценка возможностей их использования в качестве катализаторов.

Экспериментальная часть

Образцы были получены микроволновым методом на основе шестиводных нитратов солей соответствующих редкоземельных металлов и тримезиновой кислоты (рисунок 1).

Кристалличность образцов LaCeNdSm(BTC) и HoErYbLu(BTC) была подтверждена при помощи порошковой дифракции рентгеновского излучения на приборе PowDix 600 (источник излучения – медная трубка CuK α , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) (рисунок 2). Полученные образцы были охарактеризованы методом инфракрасной спектроскопии, что представлено на рисунке 3.

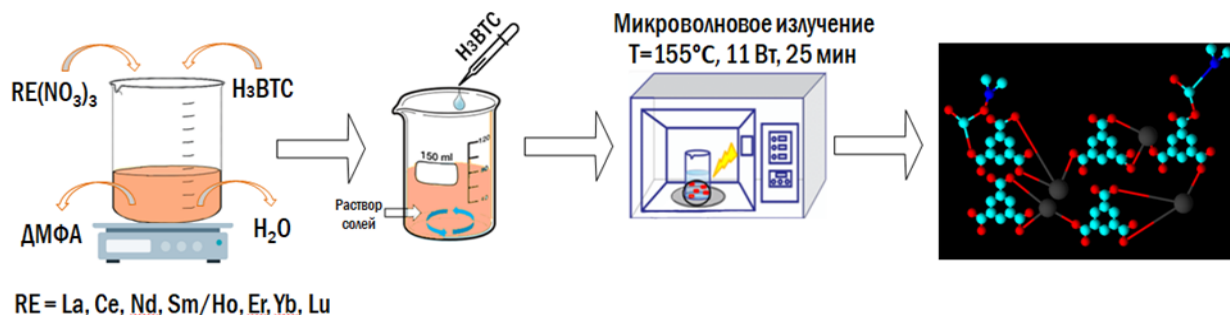


Рис. 1. Схема синтеза образцов LaCeNdSm(BTC) и HoErYbLu(BTC)

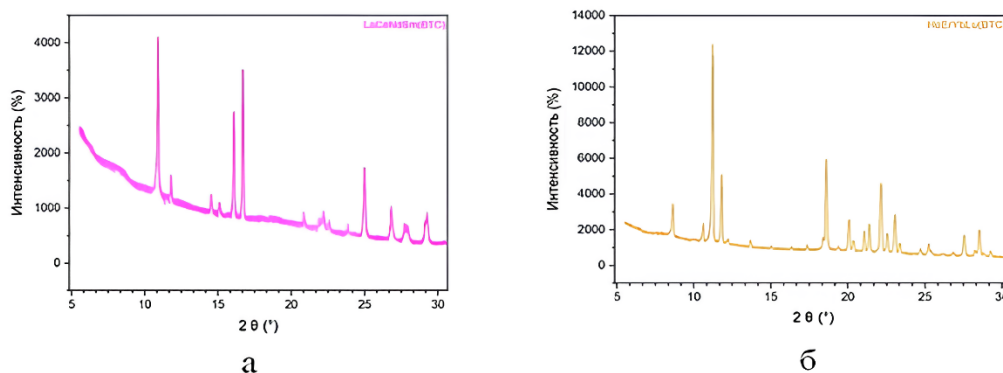


Рис. 1. Дифрактограмма образца: а – LaCeNdSm(BTC); б – HoErYbLu(BTC)

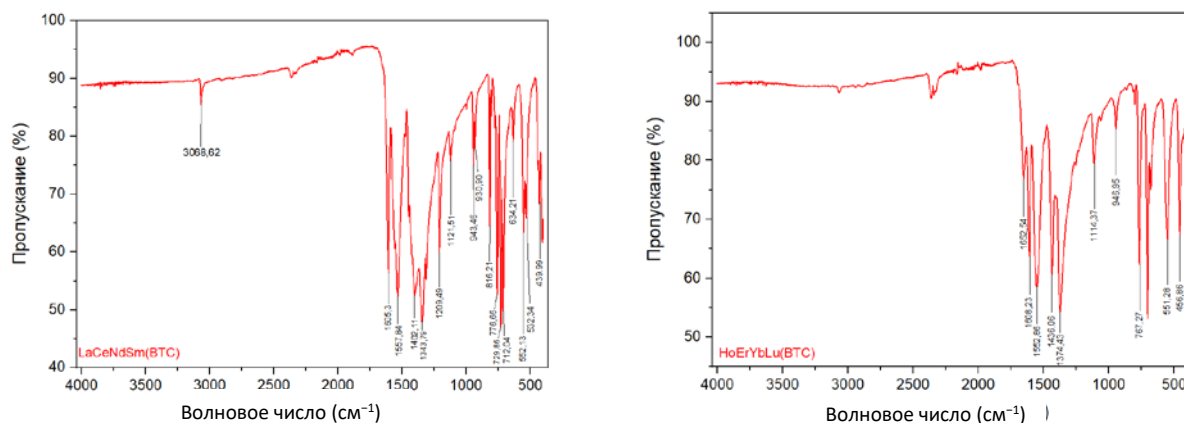


Рис. 3. ИК-спектры образцов: а – LaCeNdSm(BTC); б – HoErYbLu(BTC).

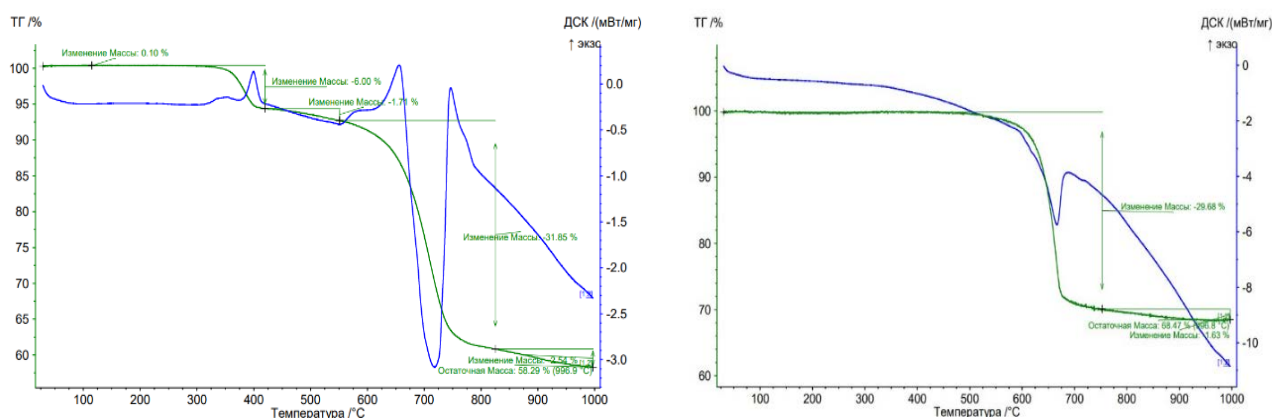


Рис. 4. Термогравиметрический анализ образцов (ТГА): а – LaCeNdSm(BTC) ; б – HoErYbLu(BTC)

На спектре образцов LaCeNdSm(BTC) просматриваются области с $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, в которой представлены связи, характерные для карбоксильной группы C(O)O , в диапазоне $1400\text{--}1320\text{ см}^{-1}$ содержатся деформационные колебания бензольного кольца, далее область $1300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ характеризует связь карбонильной группы --C=O . В области $940\text{--}730\text{ см}^{-1}$ представлены С-Н арильные связи. В следующей низкочастотной области $710\text{--}532\text{ см}^{-1}$ представлены колебания связи RE-O . Для образца HoErYbLu(BTC) наблюдаются характерные пики в области $520\text{--}480\text{ см}^{-1}$, характерные для металлорганических каркасных структур (рисунок 3б).

Термогравиметрический анализ (ТГА) данных образцов проводили в атмосфере воздуха при нагревании до температуры в 1000°C (рисунок 4).

Как видно из приведённого рисунка, образец LaCeNdSm(BTC) был стабилен вплоть до 580°C , а затем наблюдалась резкая потеря массы на 31,85 мас.%. До этого наблюдалось незначительное поэтапное изменение массы за счёт выделения адсорбированной воды (0,10 мас.%) при температуре в 115°C . Изменение массы в области 400°C связано с разложением молекулы ДМФА, входящей в состав каркаса. В свою очередь образец HoErYbLu(BTC) сохраняет стабильность до 540°C , что на 40°C ниже, чем у LaCeNdSm(BTC) . Такие показатели термостабильности обеспечивают возможность использования полученных MOF-структур в качестве катализаторов.

Заключение

Таким образом, синтезированные микроволновым методом образцы типа LaCeNdSm(BTC) и HoErYbLu(BTC) обладают высокой термостабильностью: 580°C и 540°C соответственно. Данные показатели выше почти на 50%, чем представленные в литературе средние значения термостабильности MOF – $200\text{--}300^\circ\text{C}$ [5].

Вследствие высокой термостабильности данные MOF могут использоваться в высокотемпературных органических превращениях, например, в реакции крекинга пропана и этилена.

Список литературы

1. Tsai M.H., Yeh J.W. High-entropy alloys: a critical review // *Materials Research Letters*. – 2014. – Vol. 2. – №. 3. – P. 107-123.
2. Wang R. et al. Effect of lattice distortion on the diffusion behavior of high-entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 825. – P. 154099.
3. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 122. – P. 448-511.
4. Yeh J.W. Recent Progress in High-Entropy Alloys. // *Annales de Chimie: Science de Materiaux Mater*. – 2006. Vol. 31. – №. 6. – P. 633– 648.
5. Liu X. et al. Environmentally friendly high-energy MOFs: crystal structures, thermostability, insensitivity and remarkable detonation performances // *Green Chemistry*. – 2015. – Vol. 17. – №. 2. – P. 831-836.

УДК 544.021

Муштаков А.Г., Анистратов Н.А., Чэн Ляньюе, Меджбур Бадреддин, Канин М., Маркова Е.Б.

1,3,5-бензолтрикарбоксилат иттрия-гольмия: синтез -состав-строение

Муштаков Антон Георгиевич – аспирант 2-го года обучения кафедры физической и коллоидной химии РУДН, 1142220147@pfur.ru

Анистратов Николай Александрович – магистрант 1-го курса кафедры физической и коллоидной химии РУДН, 1132236971@rudn.ru

Чэн Ляньюе - аспирант 2-го года обучения кафедры физической и коллоидной химии РУДН, 1042225185@rudn.ru
Меджбур Бадреддин - аспирант 2-го года обучения кафедры физической и коллоидной химии РУДН, 1042225102@rudn.ru

Канин Михаил – студент бакалавриата кафедры физической и коллоидной химии РУДН, 1032239275@rudn.ru

Маркова Екатерина Борисовна – к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии, ebmark@mail.ru

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая д. 6, 117198.

Металлоорганические полимеры – огромный и достаточно многообещающий класс соединений, состав, строение и свойства которых тонко настраиваемы. В настоящей работе был осуществлен синтез MOF на основе 1,3,5-бензолтрикарбоксилатов иттрия и гольмия, а также синтез твердого раствора 1,3,5-бензолтрикарбоксилата иттрия-гольмия. Доказано кристаллическое строение, установлены фазовый состав и фазовая чистота, состав группировки и термическая стабильность синтезированных порошков, элементный состав и формальный состав для твердого раствора.

Ключевые слова: MOF, REBTC, твердый раствор, гидротермальный синтез, РФА, ТГА, ДСК, рентгенофлуоресцентный анализ.

1,3,5-BENZENETRICARBOXYLATE YTTRIUM-HOLMIUM: SYNTHESIS-COMPOSITION-CONSTRUCTION

Mushtakov A.G., Anistratov N.A., Liangyue Cheng, Medjbour Badreddine, Kanin M., Markova E.B.

Peoples' friendship university in Russia named after Patrice Lumumba, Moscow, Russian Federation.

Metal-organic polymers are a huge and quite promising class of compounds, the composition, construction, and properties of which are finely customizable. In this work, MOF synthesis was carried out based on 1,3,5-benzenetricarboxylates of yttrium and holmium, as well as synthesis of a solid solution of 1,3,5-benzenetricarboxylate of yttrium-holmium. The crystal structure has been proved, the phase composition and phase purity, the composition of the grouping and thermal stability of the synthesized powders, the elemental composition and the formal composition for the solid solution have been established.

Keywords: MOF, REBTC, solid solution, hydrothermal synthesis, XRD, TGA, DSC, X-ray fluorescence analysis.

Введение

Металлоорганические полимеры (Metal-organic frameworks, MOFs) – кристаллические вещества, состоящие из неорганических кластеров металлов или ионов металлов с формальным зарядом от +1 до +4 и органических молекул связующих - линкеров (би-, три- и тетраопных), координация которых вокруг неорганических составляющих приводит к образованию n-мерной бесконечно повторяющейся структуры. Строение и состав MOF стоит рассматривать с позиции как самого каркаса, так и внекаркасного пространства – пустот. Общий состав представляют формулой $[M^{m+}_x(L)^{l-}_y(X^{q+})/(Y^{z-}),S] \times \{G\}$, где M^{m+} - ион металла, L^{l-} анион линкера, X^{q+} и Y^{z-} - компенсаторы электронейтральности, S – остатки растворителя и G – гостевые молекулы. Многообразие сочетаний ионов металлов практически всей таблицы Менделеева и политопных органических линкеров при различных подходах и условиях синтеза привело к существованию на данный момент около 100000 структур MOF [1].

Из множества каркасов MOF представляются интересными структуры на основе редкоземельных

элементов (РЗЭ-RE) и 1,3,5-бензолтрикарбоновой (тримезиновой – $C_6H_3(COOH)_3$) кислоты в качестве линкера. Результатом данной комбинации является существование двух структур. Одна из них – MOF-76 с составом $[REBTC \times G]$ [2]. Еще одним из таких примеров является структура типа MIL-78, особенность которой состоит в люминесцентных свойствах [3]. Цель работы – получение MOF на основе иттрия, гольмия и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты ($C_6H_3(COOH)_3=H_3BTC$), а также твердого раствора $RE(BTC)$, $RE=Y, Ho$.

Экспериментальная часть

Образцы $Y(BTC)$, $Ho(BTC)$ и $Y, Ho(BTC)$ получены гидротермальным синтезом (для образца Y, Ho молярное соотношение $Y^{3+} Ho^{3+}$ было задано 1:1), молярное соотношение RE^{3+} и H_3BTC составляло 1:1. Для этого навески H_3BTC и $NaOH$ (молярное соотношение 1:3 соответственно) растворили в 10 мл дистиллированной воды. Отдельно растворили навеску $RE(NO_3)_3 \times xH_2O$ в 10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор по каплям без контроля скорости добавляли к раствору H_3BTC . В результате наблюдали выпадение осадка. Смесь перемешивали

30 минут, поместили в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым вкладышем, нагревали при температуре 150 °С в течение 12 часов. Полученную смесь отфильтровали, осадок промыли 3 раза дистиллированной водой и 4 раза этанолом с целью удалить непрореагировавшие прекурсоры. Продукт сушили при температуре 120 °С в течение 2 часов. Схема синтеза приведена на рисунке 1.

Полученные образцы были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного анализа, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрией. Порошковую рентгеновскую дифракцию проводили на приборе ДРОН-3А, оснащенном рентгеновской трубкой с медным катодом ($\lambda = 1.54058 \text{ \AA}$) и графитовым монохроматором. Образец помещали на кварцевую кювету, съемка осуществлялась при вращении кюветы в вертикальном положении. Шаг съемки составлял 0.02° , время каждого шага составляло 10 с. Регистрация рентгенограмм проводилась в диапазоне от 2 до $50^\circ 2\theta$. Рентгенофазовый анализ проводился с привлечением карточки № 1109360 из Кембриджского центра кристаллографических данных (CCDC) [3]. Моделирование теоретической структуры на основании cif-файла осуществлялась в ПО Mercury [4]. Расчет параметров элементарной ячейки

проводили в ПО Diffraction Analyzer (DiAna) [5]. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитали по формуле Шеррера (1):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

где D – размер ОКР, k – коэффициент, учитывающий форму кристаллитов ($k = 0.9$), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – интегральная ширина пика, θ – брэгговский угол.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на приборе Clever-31 (напряжение 50 кВ, ток 100 мкА, время 600 с). Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия проводились на приборе Netzsch STA 449 F5 Jupiter. Исследования проводились на образцах, навеска которых составляла 10-20 мг, в потоке воздуха (скорость = 50 мл/мин) со скоростью нагрева 10 К/мин в интервале температур 303-1173 К.

Результаты и обсуждение

Образцы Y(BTC), Ho(BTC) и Y,Ho(BTC) соответствуют структуре типа MIL-78 ($[RE^{3+}BTC]$) с пр.гр. $C2/m$, $Z = 2$, $a = 6.941(1)\text{\AA}$, $b = 14.700(1)\text{\AA}$, $c = 8.488(1)\text{\AA}$, $\beta = 107.73(1)^\circ$, $V = 824.9(1) \text{ \AA}^3$ (рис. 1) Параметры элементарной ячейки и размер ОКР по сигналу 021 (D_{021}) для образцов приведены в таблице 1.

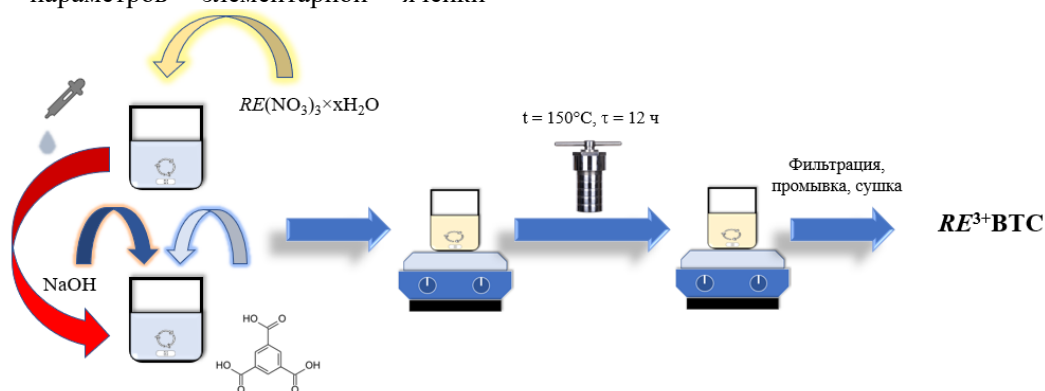


Рис. 1 Схема гидротермального синтеза REBTC (RE = Y, Ho)

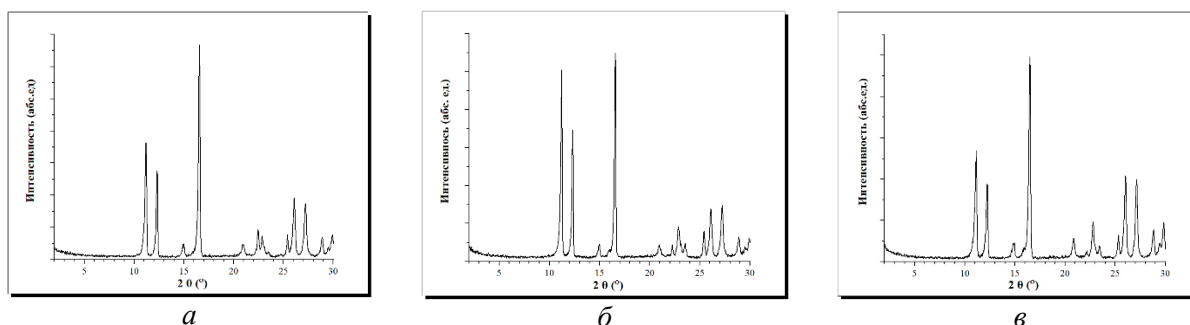


Рис. 2 Рентгенограммы образцов: а) YBTC, б) HoBTC, в) Y,HoBTC.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и размер ОКР по сигналу 001 образцов Y(BTC), Ho(BTC) и Y,Ho(BTC)

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	V, Å ³	D_{021} , нм
Y(BTC)	6.869(18)	14.437(18)	8.346(18)	108.018(18)	787.065	41.1
Ho(BTC)	6.855(22)	14.419(22)	8.331(22)	107.802(22)	784.027	46.7
Y,Ho(BTC)	6.877(15)	14.520(15)	8.378(15)	107.656(15)	797.170	37.9

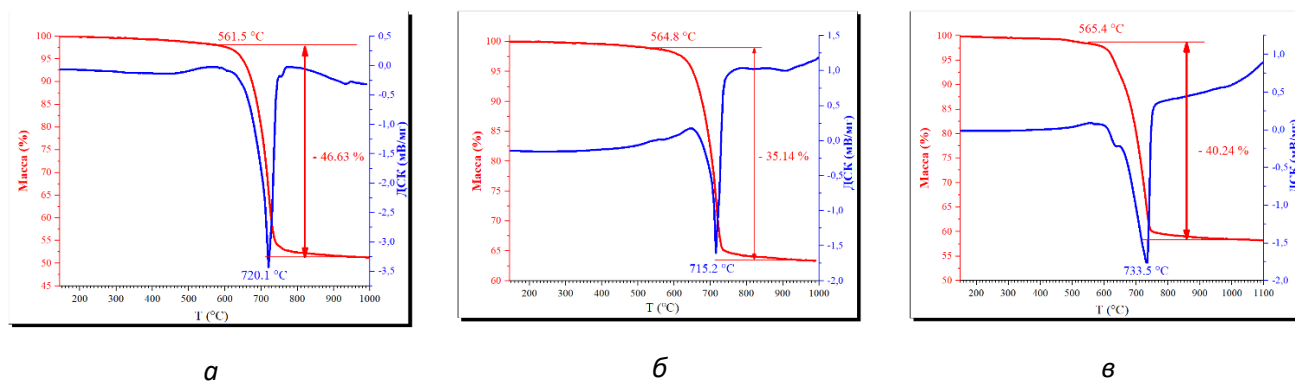


Рис. 2 Термограммы и ДСК-кривые образцов: а) YBTC, б) HoBTC, в) Y,HoBTC.

Примечательно, что сигналов на ДСК-кривых, которые символизировали бы удаление гостевых молекул (молекул растворителя) обнаружено не было. Это указывает (косвенно) на напористость исследуемых каркасов, но главное – на отсутствие гостевых молекул в составе пустот каркасов и в составе сами каркасов. Потеря масс для образцов косвенно подтверждает элементный состав образца Y,HoBTC.

Согласно представленным рентгенографическим данным, общая формула для образцов – REBTC. Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, ТГА и ДСК, можно предположить формальный состав образца Y,HoBTC. Принимая все результаты во внимание, мы предлагаем для этого образца следующий формальный состав $[Y_{0.827}Ho_{0.173}C_6H_3(COO)_3]$. Для YBTC и HoBTC $[YC_6H_3(COO)_3]$ и $[HoC_6H_3(COO)_3]$ соответственно. Мы осознано полагаем, что это формальный состав, так как мы не располагаем данными РФЭС о наличии вакансий, данными XANES/EXAFS о эффективном заряде РЗЭ в каркасах и их локальном окружении.

Заключение

В конечном итоге, гидротермальным методом были получены относительно термостойчивые MOF Y(BTC), Ho(BTC) и Y,Ho(BTC), подтверждена их кристаллическая структура, установлена термическая

стабильность и предложен формальный состав объектов исследования. Эти MOF являются перспективными материалами в каталитическом применении, где решающую роль играют кислоты Льюиса.

Литература

1. Freund R. et al. The current status of MOF and COF applications //Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – Vol. 60. – №. 45. – P. 23975-24001.
2. Gustafsson M. Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Heterogeneous Catalysis: Synthesis and Characterization : дис. – Department of Materials and Environmental Chemistry (MMK), Stockholm University, 2012.
3. Serre C. et al. Synthesis, characterisation and luminescent properties of a new three-dimensional lanthanide trimesate: $M((C_6H_3)-(CO_2)_3)$ ($M = Y, Ln$) or MIL-78. //Journal of Materials Chemistry, 2004, Vol. 14, №. 10, P. 1540-1543.
4. Macrae C. F. et al. Mercury: visualization and analysis of crystal structures //Journal of applied crystallography. – 2006. – Vol. 39. – №. 3. – P. 453-457.
5. Светогоров Р. Д. Diana-Diffraction Analyzer. – 2018.

УДК 544.41

Кадин Пауэлл О Джуан, Е.М. Бородина, Осман Мохамед Изелдин Абдалл, Т.Д. Дифеко, Т.А. Крючкова, Т.Ф. Шешко

Переработка парниковых газов в синтез-газ с использованием в качестве катализаторов сложных оксидов Gd-Fe-Co

Кадин Пауэлл О Джуан - College of Agriculture, Science and Education (CASE), Passley Gardens, PO Box 170, Port Antonio, Portland, Jamaica.

Бородина Елизавета Михайловна - аспирант 2-го года обучения кафедры физической и коллоидной химии РУДН, 1042225185@rudn.ru

Осман Мохамед Изелдин Абдалла – PhD, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии РУДН

Дифеко Тшепо Дункан - PhD, Университет Кейп Тауна, ЮАР.

Крючкова Татьяна Алексеевна – к.х.н., старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии РУДН

Шешко Татьяна Федоровна - к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии РУДН, e-mail: sheshko-tf@rudn.ru

В работе проведено исследование процесса получения синтез-газа из смеси метана и диоксида углерода для последующего производства «легких» олефинов в присутствии каталитических систем перовскитной структуры состава $GdCo_xFe_{1-x}O_3$ ($x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1$). Необходимые катализаторы были синтезированы золь-гель методом. Их строение и состав были охарактеризованы с помощью современных физико-химических методов анализа: XRD, BET, DSC, TGA, SEM/EDS, XPS. Выявленные структурные особенности подтвердили формирование в этих соединениях ромбической решетки перовскита. Все образцы синтезированных катализаторов имели пористую структуру и демонстрировали сходную морфологию поверхности. Согласно результатам анализа, металлы в оксидах $GdCo_xFe_{1-x}O_3$ ($x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1$) находятся в гетеровалентном состоянии Fe^{2+}/Fe^{3+} и Co^{2+}/Co^{3+} , которое компенсируется наличием кислородных вакансий. В ходе изучения реакции гидрирования диоксида углерода было обнаружено, что частичное замещение железа кобальтом в структуре перовскита приводит к увеличению каталитической активности феррита, а высокие конверсии метана и диоксида углерода (~ 96-100%) наблюдались для всех исследуемых оксидов.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, синтез катализаторов, углекислотная конверсия метана, получение синтез-газа.

PROCESSING OF GREENHOUSE GASES INTO SYNGAS USING COMPLEX Gd-Fe-Co OXIDES AS CATALYSTS

P. O'Juan Cadin¹, E.M. Borodina², Mohamed Izeldine Abdallah Osman², Tshepo Duncan Dipheko³, T.A. Kryuchkova², T.F. Sheshko²

¹College of Agriculture, Science and Education (CASE), Passley Gardens, PO Box 170, Port Antonio, Portland, Jamaica.

²Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba (RUDN University, 6 Miklukho-Maklaya Street, 117198 Moscow, Russia.

³University of Cape Town, South African Republic.

The study of the synthesis gas production process from a mixture of methane and carbon dioxide for the subsequent production of "light" olefins in the presence of catalytic systems of the perovskite structure of the composition $GdCo_xFe_{1-x}O_3$ ($x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1$). The necessary catalysts were synthesized by the sol-gel method. Their structure and composition were characterized using modern physico-chemical analysis methods: XRD, BET, DSC, TGA, SEM/EDS, XPS. The revealed structural features confirmed the formation of a rhombic lattice of perovskite in these compounds. All samples of synthesized catalysts had a porous structure and showed similar surface morphology. According to the results of the analysis, metals in oxides $GdCo_xFe_{1-x}O_3$ ($x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1$) they are in the heterovalent state of Fe^{2+}/Fe^{3+} and Co^{2+}/Co^{3+} , which is compensated by the presence of oxygen vacancies. During the study of the carbon dioxide hydrogenation reaction, it was found that the partial substitution of iron with cobalt in the perovskite structure leads to an increase in the catalytic activity of ferrite, and high conversions of methane and carbon dioxide (~ 96-100%) were observed for all the studied oxides.

Keywords: heterogeneous catalysis, synthesis of catalysts, carbon dioxide conversion of methane, syngas production.

Введение

Важной задачей современного развития химического производства является соответствие промышленных технологий принципу климатической нейтральности. Для решения этой задачи в настоящее время активно разрабатываются технологии совместного преобразования углекислого газа и метана в ценные химические вещества и источники энергии. Взаимодействие диоксида углерода с метаном является одной из наиболее перспективных и реализуемых стратегий совместного использования этих химических соединений для получения синтез-газа (смеси CO и H₂) в соотношении 1:1. Синтез-газ затем может быть использован в качестве сырья при производстве широкого ассортимента химической продукции, включая синтетическое топливо для двигателей внутреннего сгорания, «легких» олефинов, алифатических спиртов, простых и сложных эфиров [1]. В широком ассортименте возможных продуктов процесс получения «легких» олефинов занимает особое место, т.к. именно эти соединения входят в список ключевых химических веществ, производимых нефтехимической промышленностью и определяющих уровень промышленного химического развития каждой страны. Поэтому, наряду с традиционными технологиями синтеза «легких» олефинов, компонентов углекислотная конверсия метана с последующим гидрированием диоксида углерода является многообещающим процессом для их получения, способным удовлетворить постоянный рост потребления мономеров для получения полиолефинов в условиях ограниченных ресурсов нефтегазового сырья [2-3].

Экспериментальная часть

Настоящая работа посвящена исследованию характеристик процесса получения синтез-газа путем углекислотной конверсии метана на гетерогенных катализаторах перовскитной структуры состава GdCo_xFe_{1-x}O₃ (x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1) с последующим синтезом из него «легких» олефинов (этилена и пропилена). Необходимые катализаторы были синтезированы золь-гель методом. Их строение и состав были охарактеризованы с помощью современных физико-химических методов анализа: XRD, BET, DSC, TGA, SEM/EDS, XPS. Выявленные структурные особенности синтезированных материалов подтверждают формирование у них ромбической решетки перовскита. Замена металла в положении «В» приводит к искажению структуры. Было показано, что все образцы катализаторов имеют пористую структуру и демонстрируют сходную морфологию поверхности. Согласно результатам рентгенофазового анализа, металлы в оксидах GdCo_xFe_{1-x}O₃ (x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1) находятся в

гетеровалентном состоянии Fe²⁺/Fe³⁺ и Co²⁺/Co³⁺, что компенсируется наличием кислородных вакансий.

Исследование каталитических свойств полученных сложных оксидных систем выявило достоверную корреляцию между количеством кобальта в составе феррита гадолиния, состоянием металлов в положении «В», долей поверхностного и решеточного кислорода и активностью перовскита в процессах превращения метана в диоксид углерода и его гидрирование. Впервые в системах такого типа было обнаружено образование каталитически активных центров под воздействием реакционной среды. Было высказано предположение, что Gd₂O₃ (положение «А») отвечает за адсорбцию CO и CO₂ и последующее образование соответствующих карбонатных комплексов, а ионы переходных металлов - за адсорбцию водорода и его диссоциацию до атомарного состояния.

В ходе проведенных исследований было обнаружено, что частичное замещение железа кобальтом в структуре перовскита приводит к увеличению каталитической активности феррита. Также было обнаружено, что высокие конверсии метана и диоксида углерода (96-100%) наблюдались для всех исследуемых оксидов, а соотношение синтез-газа было близким к стехиометрическому. В последующем процессе взаимодействия CO и H₂ частичная замена железа кобальтом также увеличила конверсию CO. Наиболее селективным по этилену оказался образец с долей кобальта x = 0,2, для которого соотношение Co²⁺/∑Coⁿ⁺ является максимальным, а соотношение Fe²⁺/∑Feⁿ⁺ минимальным. Важно отметить, что после завершения каталитического процесса степень зауглероживания изученных сложных оксидов оказалась низкой, несмотря на отмеченное образование различных форм углерода на их поверхности. Этот факт позволяет надеяться, что синтезированные каталитические системы будут обладать не только высокой каталитической активностью, но также будут иметь большой ресурс работы. Именно эти характеристики изученных катализаторов позволяют рассчитывать на их перспективное использование в промышленном производстве.

Список литературы

1. Zhang C., Jun K.W., Ha K.S., Lee Y.J., Kang S.C. // Environ. Sci. Technol., 2014, № 48, P. 8251-8257.
2. Martinelli M., Gnanamani M.K., LeViness S., Jacobs G., Shafer W.D. // Appl Catal A, 2020, General, № 608, P. 1177404.
3. Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Wyszynski M. // Biofuels Engineering., 2017, № 2, P. 11

УДК: 544.723.212

Волков С., Михайлина Н.А., Салех Мохаммед Мокбел Салех, Михаленко И.И.

Адсорбция анионов хрома (VI) из водных растворов нанопорошками сложных оксидов Al-ZrYb, Допированных стронцием

Волков Станислав, студент 4-го курса бакалавриата кафедры Физической и коллоидной химии, РУДН имени Патриса Лумумбы, Россия, Москва;

Михайлина Нина Александровна, научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Россия, Москва; e-mail: mikhhalenko-ii@rudn.ru

Салех Мохаммед Мокбел Салех – департамент химии, факультета науки и образования Аданского Университета, Адан, Йемен.

Михаленко Ирина Ивановна, д.х.н., проф., проф. кафедры Физической и коллоидной химии РУДН имени Патриса Лумумбы, Россия, Москва;

Российский университет дружбы народов (РУДН), факультет физико-математических и естественных наук, кафедра физической и коллоидной химии, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

В данном исследовании было изучено влияние модифицирования алюмоциркониевых 50А-50ZYb нанопорошков оксидом стронция, улучшающего прочностные характеристики AZ керамики, на адсорбцию анионов тест-красителя метилоранжа и Cr(VI). Получены изотермы адсорбции дихромат-ионов при 25°C и показано активирующее действие УФ облучения () с многократным повышением константы адсорбции Генри в ряду образцов AZYb < AZYb* < AZYb1Sr << AZYb1Sr* без и с 1% SrO.*

Ключевые слова: алюмоциркониевая керамика, оксид стронция, золь-гель метод, дихромат-ион, УФ облучение, фото стимулированная адсорбция.

ADSORPTION OF CHROMIUM (VI) ANIONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY NANOPOWDERS OF COMPLEX OXIDES OF Al-Zr-Yb DOPED WITH STRONTIUM

Volkov S.¹, Mikhailina N.A.², Saleh Mohammed Moqbel Saleh³, Mikhailenko I.I.¹

¹Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University) named after Patrice Lumumba, 6 Miklukho-Maklaya Street, Moscow, 117198, Russian Federation

²Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS, Moscow, 119334, Russian Federation

³Aden University, Faculty of Science and Education, Chemistry Department, Yemen

Here, the effect of modification of alumina- zirconia 50A-50ZYb nanopowders with strontium oxide, which improves the strength characteristics of AZ ceramics, on the adsorption of anions of the methyl orange test dye and Cr(VI) was studied. Isotherms of adsorption of dichromate ions at 25°C were obtained and the activating effect of UV irradiation () was shown with a multiple increase in the Henry adsorption constant in a number of AZYb < AZYb* < AZYb1Sr << AZYb1Sr* samples without and with 1% SrO.*

Keywords: alumina-zirconia ceramics, strontium oxide, sol-gel method, dichromate ion, UV irradiation, photo stimulated adsorption

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы, основанные на стабилизированном церием, иттрием или иттербием диоксиде циркония тетрагональной модификации широко используются в различных сферах в силу своей высокой прочности, термической и химической стабильности. Композиты Al₂O₃ -[ZrYb]O₂ (AZYb), включающие соединения стронция, представляют интерес, как материалы медицинского назначения. В работе [1] было показано, что после гидротермальной обработки, имитирующей старение в биосреде материалов AZYb с переменным количеством Al₂O₃ и гексаалюмината стронция, композиты сохраняют фазовый состав, микроструктуру и прочность. В приповерхностном слое образуется моноклинная фаза диоксида циркония, содержание которой коррелирует с увеличением количества Al₂O₃, оставаясь в 2-2,5 раза ниже 25% (ISO 13356 2015). Композиты получают из мультиоксидных нанопорошков, синтезированных гидролизным золь-гель методом, после из спекания при высоких температурах. В работе [2] исследовано влияние SrO

в количестве 1, 3 и 6 мол. % в системе состава 50Al₂O₃-50[ZrO₂- 3Yb₂O₃] на фазовый состав, формирование структуры, механические характеристики композитов. Установлено, что добавление SrO для повышения трещиностойкости композита увеличивает количество в нем закрытых пор и снижает прочность при содержании выше 3%.

Прекурсорами нанопорошков AZYb являются ксерогели с развитой поверхностью, содержание воды в которых зависит от условий термообработки, включая СВЧ-сушку [3]. Ксерогели обладают хорошими сорбционными свойствами и могут использоваться для извлечения загрязнителей водной среды, в том числе и анионов разной природы [3,4]. Сорбция анионов ксерогелями сопровождается деформацией его каркаса с увеличением сорбционной способности [5]. Имеется возможность активации сорбции анионов из водных растворов облучением адсорбционных систем ультрафиолетовым светом [6].

Данная работа является продолжением изучения сорбционных свойств алюмо-циркониевых материалов с ранее не изученным составом

50% Al₂O₃–50% [ZrO₂(Yb)] без и с добавлением SrO, полученных после прокаливания при более высокой температуре.

Цель работы – сравнить адсорбцию тест-красителя и определить параметры изотерм адсорбции дихромат-ионов для образцов алюмоциркониевых материалов A[ZrYb], модифицированных оксидом стронция, до и после УФ облучения адсорбционных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Золь-гель синтез сложных оксидов проводили при комнатной температуре в присутствии структурообразующего полимера поливинилпирролидона при pH 9.5–9.7 с использованием водных растворов солей прекурсоров марки х.ч. в реакциях гидролиз - конденсации длительностью 2 ч: Al(NO₃)₃ + ZrOCl₂ + Yb(NO₃) + NH₄OH → Al(OH)₃ + Yb(OH)₃ + Zr(OH)₄ + NH₄NO₃ + NH₄Cl + H₂O → Al₂O₃ + ZrO₂ + Yb₂O₃ + H₂O. Соотношения компонентов взяты из расчета состава (в мольных %) 50Al₂O₃-50[ZrO₂-3Yb₂O₃]-n SrO, где n = 1,3 и 6. После промывания гидрогель высушивали 2 ч при 180 °C и прокаливали при 950 °C в течение 2 ч.

Образцы имели развитую для температуры прокаливания 950 °C поверхность (табл.1), с одинаковыми значениями Суд~50 м²/г, диаметра частиц ~ 24 нм и плотностью у всех 4-х образцов с контрольным без Sr (анализатор TriStar-3000, N₂, 77 К).

Таблица. 1. Текстульные характеристики.

№	Образец	Суд м ² /г	ρ г/см ³	D нм
1	A[ZrYb]	52	5.025	23
2	A[ZrYb]-1Sr	49	5.010	24
3	A[ZrYb]-3Sr	53	4.995	23
4	A[ZrYb]-6Sr	51	4.938	24

Методом РФА (дифрактометр Ultima IV с детектором D/teX фирмы Rigaku, CuKα излучение, Ni-фильтр) установлено, что оксид циркония находится в кристаллическом состоянии (псевдокубическая F и моноклинная M формы ZrO₂), а оксид алюминия в метастабильной форме (γ-Al₂O₃) и в аморфизированном состоянии.

Адсорбцию характеризовали степенью извлечения β и величиной гиббсовской адсорбции Γ,

отнесенной к единице массы сорбента (Гm) и единице поверхности (Гs). Для определения β и Γ использовали спектрофотометрию и фотометрию (Эковью-1200). Аналитическая полоса поглощения λ_m = 465 нм, lgE = 4.26 для МО и 360 нм, lgE = 3.38 растворов K₂Cr₂O₇, где экстинкция E выражена в л·моль⁻¹·см⁻¹. Вещества-адсорбатов имели квалификацию х.ч.

Кинетику адсорбции МО и дихромат-ионов изучить не удалось из-за образования суспензии. По тестовому красителю анионного типа Метилловому Оранжевому (МО) определили влияние количества SrO в AZYb. Адсорбцию МО при комнатной температуре проводили с выдерживанием адсорбционных систем 2 и 7 суток в темноте для проверки стабильности сорбента.

С учетом данных работы [6], представлялось целесообразным определить влияние на характеристики адсорбции УФ облучения в тех же условиях равновесных адсорбционных систем. Проверялось также влияние УФ облучения на значения экстинкции калибровочных и рабочих растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показано влияние добавки стронция на степень извлечения метилоранжа порошками AZYb. Видно, что 1%-ая добавка оксида стронция сильно снижает адсорбцию (с 80 до 20%). Аналогичная картина и для систем с длительностью адсорбции 7 суток. Уменьшение адсорбции экспоненциальное – линеаризация в полулогарифмических координатах (рис.1 б) с высокими значениями R² = 0,999 и 0,978 для 2 и 7 суток адсорбции.

Облучение адсорбционных систем после 7 суток адсорбции МО снижало значение β только в случае образца без стронция с 75 до 46%, тогда как у образцов 2-4 наблюдался рост извлечения в ряду в 1.5 (1%), 6 (3%) и 20 (6%SrO) раз.

Следовательно, в случае анионного красителя, дезактивирующее адсорбцию МО действие стронция можно нивелировать УФ активацией, которая, как и дезактивация, зависит от количества стронция. Данный аспект требует дополнительного изучения, связанного с учетом гетерогенной и гомогенной части адсорбционной системы при УФ облучении и термического фактора (нагрев до 62 °C).

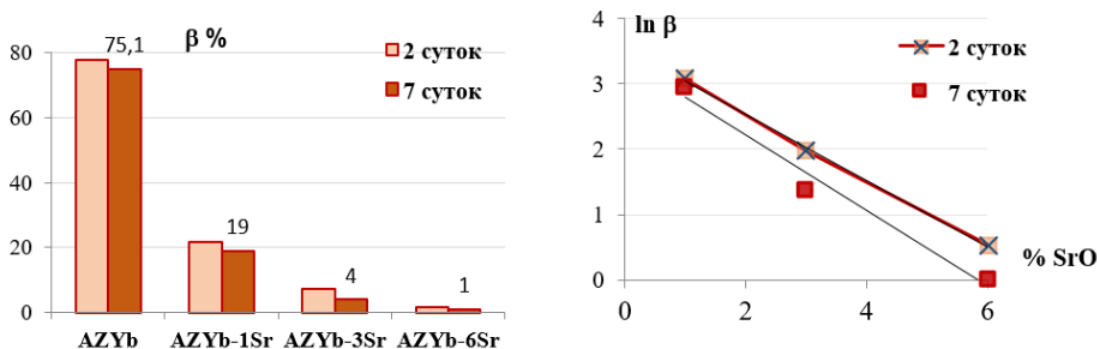


Рисунок 1. Влияние добавки стронция на степень извлечения тест-красителя с длительностью выдерживания адсорбционных систем 2 и 7 суток.

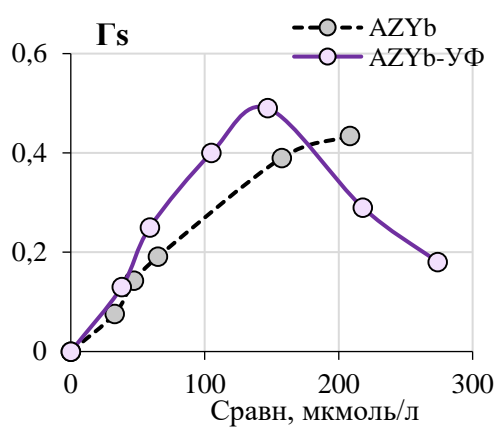
На рис. 2 показаны изотермы адсорбции дихромат-ионов образцов 1 и 2 до и после облучения адсорбционных систем через 2 суток адсорбции и повторной адсорбции через 2 суток. Сравнивая изотермы адсорбции для образцов AZYb и AZYb-1Sr (пунктирные линии на рис а и б), видно, что при одних и тех же равновесных концентрациях дихромат-ионов величина Γ_s для AZYb-1Sr в 2-2.7 раза выше. Влияние облучения равновесных адсорбционных систем существенно отличается по своему активирующему эффекту. Значения Γ_s образца со стронцием возрастают многократно, а у образца AZYb небольшой рост Γ_s только при $C_{\text{равн}} < 200$ мкмоль/л и изотерма проходит через максимум, как и у AZYb до облучения. Но у наиболее активного в адсорбции образца AZYb1Sr-УФ линейная зависимость Γ_s – $C_{\text{равн}}$ наблюдается во все диапазоне концентраций (исходные лежат в диапазоне от 50 до 300 мкмоль/л).

Отметим, что облучение самих растворов $K_2Cr_2O_7$ в тех же условиях не влияет на состояние

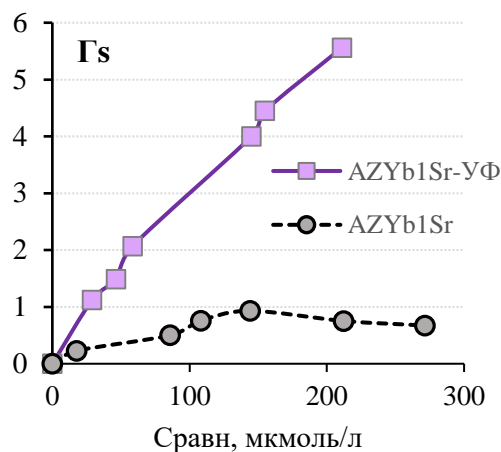
оксидионов Cr(VI): вид спектра поглощения не изменяется, сохраняется и значение коэффициента экстинкции $\lg E^* = 3.4$. Следовательно, ионы $Cr_2O_7^{2-}$ устойчивы к УФ-облучению растворов, а эффект в гетерогенной системе связан с изменением свойств сорбента. В случае AZYb-1Sr наибольший рост адсорбции после УФ облучения связан с присутствием SrO, его важной ролью в фотоиндуцированном процессе.

Из рис. 2 видно, что начальный участок изотерм (до максимума) также близок к линейному виду, поэтому были определены константы адсорбции Генри K_2 с R^2 0.99 и выше (рис.3а). Сравнение значений констант Генри $K_Г$ в мл·м⁻² представлено рисунком 3б.

Значения $K_Г$ увеличиваются в ряду AZYb < AZYb* < AZYb1Sr << AZYb1Sr* с относительными значениями $1 < 1.4 < 2.5 << 11$, если за единицу принять $K_Г$ контрольного образца AZYb.

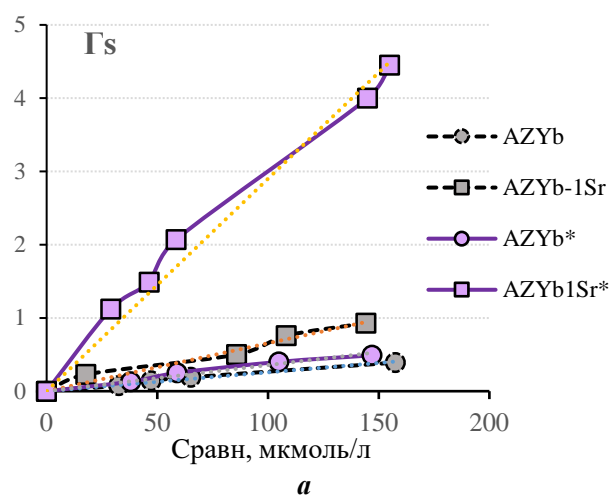


а

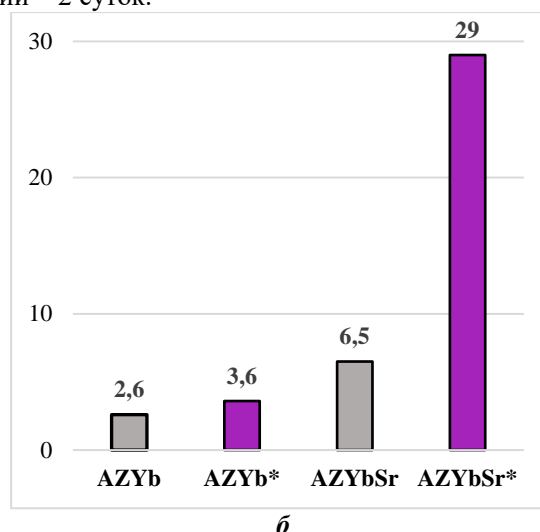


б

Рисунок 2. Изотермы адсорбции (Γ_s в мкмоль/м²) дихромат-ионов при 25 °С до (пунктир) и после УФ облучения адсорбционных систем (сплошные линии) с образцами AZYb (а) и AZYb-1Sr (б). Длительность адсорбции – 2 суток.



а



б

Рисунок 3. Изотермы адсорбции Генри для Γ_s в мкмоль/м² (а) и сравнение констант Генри $K_Г$ в л·м⁻² для образцов до и после УФ облучения (*) для адсорбции дихромат-ионов длительностью 2 суток

Таким образом, в работе показано, что в отличие от метилоранжа, модифицирующая добавка SrO в небольшом количестве повышает удельную адсорбцию анионов Cr(VI) на сложно оксидном порошке AZYb, синтезированным золь-гель методом. Главным результатом работы стало обнаружение активирующей адсорбцию дихромат-ионов облучение ультрафиолетовым светом равновесных адсорбционных систем. Этот эффект можно интерпретировать в рамках фото стимулированного дефектообразования с изменением энергии связи кислорода в поверхностном слое кристаллического ZrO₂. Альтернативным объяснением может быть появление электронно-донорных (Zr⁺³) и электронно-акцепторных (O^{•-}) состояний в низкокоординированных комплексах (LC) по реакции (Zr⁴⁺ – O²⁻)_{LC} + hν → (Zr³⁺ – O^{•-})_{LC} с образованием электрон-дырочных пар e – h⁺ у нефотоактивного по сравнению с TiO₂ диоксида циркония.

В последнее время возрос интерес к фотокаталитическим свойствам в процессах очистки воды допированного диоксида циркония [8], который занимает промежуточное положение между диэлектриком и полупроводником.

Разработка эффективных сорбентов на основе системы Al₂O₃-ZrO₂, обладающих фотоиндуцированной активностью в отношении извлечения токсичных для здоровья и загрязняющих водную среду ионов шестивалентного хрома [9], обращает на себя все большее внимание.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проделанной работы показана возможность использования прекурсоров AZ керамики в виде алюмоциркониевых нанопорошков AZYb-Sr, полученных золь-гель методом, для адсорбции дихромат-ионов из водных растворов с эффектом увеличения адсорбции после УФ облучения равновесных адсорбционных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Пенькова О.И., Сиротинкин В.П., Антонова О.С., Байкин А.С., Кочанов Г.П. Низкотемпературное старение композитов системы Al₂O₃-[ZrYb]O₂, включающих гексаалюминат стронция // Перспективные материалы. – 2023. – № 1. – с. 37-45. DOI: [10.30791/1028-978X-2023-1-37-45](https://doi.org/10.30791/1028-978X-2023-1-37-45).
2. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Пенькова О.И., Сиротинкин В.П., Антонова О.С., Каплан М.А., Фролова М.Г. Композиты корунд/тетрагональный

диоксид циркония, модифицированные катионами стронция // Неорганические материалы. – 2023. – Т.59. – № 6. – с. 696-704. DOI: [10.31857/S0002337X2306012X](https://doi.org/10.31857/S0002337X2306012X).

3. Пищулина А.Е., Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Ильичёва А.А., Подзорова Л.И., Коновалов А.А., Гордиенко А.М. Влияние структурированности ксерогелей [ZrYb]O₂-Al₂O₃ на адсорбционную активность // Ученые записки физического факультета Московского университета. – 2022. – № 4. – с. 2240901.

4. Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Ильичёва А.А., Подзорова Л.И. Влияние СВЧ обработки на адсорбционную способность порошков оксидов Al-Zr(Yb) с полимером. – В книге: Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов. Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина. Москва, 2021. С. 254-257.

5. Mikhailenko I.I., Vakhrushev N.E., Kutuzova V.E., Podzorova L.I. В книге: Успехи синтеза и комплексобразования = Advances in synthesis and complexing, Сборник тезисов Шестой Международной научной конференции. Российский университет дружбы народов. Москва, 2022. с. 397.

6. Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Подзорова Л.И. Активация адсорбции анионного красителя после УФ облучения индивидуальных и бинарных ксерогелей оксидов алюминия и циркония // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66. – № 6. – С. 61-68. DOI: [10.6060/ivkkt.20236606.6744](https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236606.6744)

7. Emeline A.V., Kuzmin G.N., Basov L.L., Serpone N. Photoactivity and photoselectivity of a dielectric metal-oxide photocatalyst (ZrO₂) probed by the photoinduced reduction of oxygen and oxidation of hydrogen // J. Photochemistry and Photobiology A Chemistry. – 2005. – V.174. – №3, pp.214-221. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2005.03.011](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.03.011).

8. Vandna Rani, Amit Sharma, Abhinandan Kumar, Pardeep Singh et al. ZrO₂-Based Photocatalysts for Wastewater Treatment: From Novel Modification Strategies to Mechanistic Insights // Catalysts. – 2022. – 12. – pp.1418-1438. <https://doi.org/10.3390/catal12111418>

9. Tumolo M., Ancona V, et al. Chromium Pollution in European Water, Sources, Health Risk, and Remediation Strategies. // Int. J. Environ. Res. Public Health. – 2020. – V.17. – № 15. – pp.5438. <https://doi.org/10.3390/ijerph17155438>

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 17 (279)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)
Адрес университета: 125047, г. Москва,
Миусская пл., д. 9