

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVI

№ 2

Москва
2022

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

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

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI,
У78 № 2 (251). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 118 с.

В сборнике "Успехи в химии и химической технологии" опубликованы статьи по актуальным вопросам в области теории и практики устойчивого развития в рамках МКХТ-2022, а также работы, направленные на решение актуальных научных и технических проблем в области химии и химической технологии с применением современных методов математического моделирования, численных методов, обработки информации, анализа и оптимизации. Кроме того, представлены работы, направленные на разработку критериев и методов оптимизации процессов химии и химических технологий, анализ сложных систем, разработку интеллектуальных систем анализа данных, экспертных систем, систем поддержки принятия решений, оценку качества и надежности с использованием современных компьютерных методов обработки информации.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XIV научно-практической конференции «Образование и наука для устойчивого развития», посвящённой 95-летию со дня рождения профессора Г. А. Ягодина и 50-летию публикации доклада Римскому клубу «Пределы роста», а также на «3-й Конференции обучающихся факультета цифровых технологий и химического инжиниринга».

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

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35



РХТУ им. Д. И. Менделеева выступил организатором конференций:

XIV Международная научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития»;

«3-я Конференция обучающихся факультета цифровых технологий и химического инжиниринга».

На основе материалов научных трудов молодых учёных, представивших свои работы на данных конференциях сформирован сборник тезисов.

Образование и наука для устойчивого развития

XIV Международная научно-практическая конференция,
посвящённая 95-летию со дня рождения профессора Г. А. Ягодина
и 50-летию публикации доклада Римскому клубу «Пределы роста»
Москва, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 26–28 апреля 2022 года



26–28 апреля 2022 года в РХТУ им. Д. И. Менделеева состоялась **XIV Международная научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития»**, посвящённая 95-летию со дня рождения профессора Г. А. Ягодина и 50-летию публикации доклада Римскому клубу «Пределы роста».

Сопредседатели организационного комитета конференции – и. о. ректора РХТУ им. Д. И. Менделеева, д. т. н., проф. И. В. Воротынцев, директор Института химии и проблем устойчивого развития РХТУ им. Д. И. Менделеева, чл.-корр. РАН, д. х. н., проф. Н. П. Тарасова.

Почётный председатель организационного комитета конференции – проф., заслуженный профессор Университета Нью-Гэмпшир (США), почётный доктор РХТУ им. Д. И. Менделеева, соавтор книги «Пределы роста» Д. Медоуз

Заместитель председателя организационного комитета конференции – д. т. н., проф. В. А. Кузнецов.

Ученый секретарь конференции – к. х. н. А. А. Занин.

Работа конференции была организована по секциям:

Materials for Energy Production, Conversion and Storage (председатель д. х. н., проф. В. Ф. Травень, секретарь д. х. н. В. В. Кузнецов vtkuzn1@mail.ru)

Социально-экономические аспекты устойчивого развития (председатель д. э. н., проф.

А. Е. Хачатуров-Тавризян, секретарь к. т. н., доц. Я. П. Молчанова yanamolchanova@gmail.com)

Окружающая среда и устойчивое развитие (председатель д. т. н. А. С. Макарова, секретарь А. Н. Федосеев andrew7080@yandex.ru)

Зелёная химия для устойчивого развития: от фундаментальных принципов к новым материалам (сопредседатели д. х. н., проф. Я. О. Межуев, д. х. н., проф. В. Г. Цирельсон, секретари к. х. н., доц. А. Н. Егорова egorova.a.n@muctr.ru, м. н. с. А. М. Нечаева nechaeva@muctr.ru)



С «30» мая по «03» июня 2022 года состоялась «3-я Конференция обучающихся факультета цифровых технологий и химического инжиниринга», которая включает в себя решение актуальных вопросов в области химии и химической технологии. Особое внимание направлено на использование современных методов математического моделирования, численных методов, обработки информации, анализа и оптимизации.

Содержание

Международная научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития»

Социально-экономические аспекты устойчивого развития

Гришина Д.С., Хачатуров-Тавризян А.Е.

ВНЕДРЕНИЕ ИННОВАЦИЙ КАК ИНСТРУМЕНТ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО РАЗВИТИЯ ЛАКОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ.....8

Ергина В.Е., Молчанова Я.П.

АКТУАЛЬНОСТЬ И ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ESG-ПОВЕСТКИ ДЛЯ ВЫСШЕГО УЧЕБНОГО ЗАВЕДЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ РХТУ ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА12

Рогачева А.А., Хачатуров-Тавризян А.Е.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ КАК СПОСОБ ВНЕДРЕНИЯ ЦИРКУЛЯРНОЙ ЭКОНОМИКИ18

Окружающая среда и устойчивое развитие

Вяткина А.С., Ершов В.А.

КАРБОНАТ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА КАК ИНГИБИТОР РОСТА БАКТЕРИЙ22

Гордова А.Ф., Шарифуллина Л.Р.

ВЛИЯНИЕ УВЕЛИЧЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (PH) ПРЕСНОВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ АКВАТОРИИ.....25

Земятова С.В.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ДОСТИЖЕНИЯ ЦЕЛЕЙ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ.....28

Кочнева А.А., Никитина М.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОБЕРЕЖЬЯ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ ПОЛИМЕРНЫМИ ОТХОДАМИ31

Лалин И.И., Пичугов Р.Д., Петров М.М., Пищаева К.В., Елхимов М.А., Пономарева Е.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЗОЛ СЖИГАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ.....34

Саратовцева Е.Е.

ВЫБОР ПЛОЩАДОК ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ОЦЕНКИ МИГРАЦИИ ВЕЩЕСТВ В ПРЕДЕЛАХ МАЛОГО ВОДОСБОРА36

Харитонов А.Э., Федосеев А.Н.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОЧВ И ВОДОЁМОВ ОТ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ.....39

Наконечная А.С., Дубинина Е.О.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА ВОД В ЖЕЛОБЕ СВЯТОЙ АННЫ.....42

Зелёная химия для устойчивого развития: от фундаментальных принципов к новым материалам

Андриянова Д.В., Паскал Е.П., Кривобородов Е.Г., Межуев Я.О.

СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИМЕТИЛФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ.....46

Винокурова А.А., Меликова Р.Э., Сокурова Н.В., Цискарашвили А.В., Артюхов А.А.

СИСТЕМЫ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ АНТИБИОТИКА НА ОСНОВЕ СШИТЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА.....50

Егорова А.Н., Иванькова Ю.И.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ «ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ (ДИМЕТИЛФОСФАТ⁻¹ – 1,3-ДИМЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ⁺¹) – ЭЛЕМЕНТНАЯ СЕРА».....54

Занин А.А., Соболев П.С., Листова В.А., Морозова Е.А.

СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛОЛАМИДОВ И ОКСИАЛКИЛИРОВАННЫХ СПИРТОВ.....57

Обидовская Е.С., Брюханов Л.А., Артюхов А.А.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ И ХИТОЗАНОМ.....61

Чикин Д.В., Абунаева Л.З., Карташова Н.В., Петров М.М.

АНТРАХИНОН-ВАНАДИЕВАЯ ПРОТОЧНАЯ РЕДОКС-БАТАРЕЯ: ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ РАЗРЯДНОЙ ЯЧЕЙКИ И СОСТАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....65

«3-я Конференция обучающихся факультета цифровых технологий и химического инжиниринга»

Артемяева У.В., Зубарев А.М.

АНАЛИЗ СПОСОБОВ СОЗДАНИЯ ПОРОШКОВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ69

Гордионков И.А., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ХОДЕ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ71

Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шевченко А.А., Кондрашина Л.А.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И
РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНЫХ ТЕСТОВ В СРЕДЕ ДИСТАНЦИОННОГО
ОБУЧЕНИЯ MOODLE74**

Куниевский В.В., Дударов С.П.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ДАННЫХ НА ОСНОВЕ
ИСКУССТВЕННОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ КОХИНЕНА И АЛГОРИТМА DBSCAN.....79**

Леметнойнен Ю.А., Миколае А.М., Дударов С.П.

**АЛГОРИТМ ЭВОЛЮЦИИ ВИРУСА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ МНОГОМЕРНОЙ
ОПТИМИЗАЦИИ.....82**

Макляев И.В., Кареткин Б.А., Дударов С.П.

**НЕЙРОСЕТЕВАЯ МОДЕЛЬ МЕТАБОЛИЗМА БИФИДОБАКТЕРИЙ ПРИ
НЕПРЕРЫВНОМ КУЛЬТИВИРОВАНИИ85**

Окишева М.К., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

**РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА 3D-
ПЕЧАТИ ВЯЗКИМИ МАТЕРИАЛАМИ.....88**

Окишева М.К., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

**РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ПОДБОРА ГЕОМЕТРИИ ВНУТРЕННЕГО
ЗАПОЛНЕНИЯ ИМПЛАНТАТОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ И УСТРАНЕНИЯ ДЕФЕКТОВ
КОСТНОЙ ТКАНИ91**

Пашкин Е.А., Кислинская А.Ю., Цыганков П.Ю.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ
КОМПОЗИТОВ С SiC ЧАСТИЦАМИ КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ
ЭНЕРГИИ96**

Ренжина В.И., Зубарев А.М.

**АКТУАЛЬНОСТЬ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА В СПОРТИВНОЙ
ОТРАСЛИ.....99**

Рублева С.А., Зубарев А.М.

**АНАЛИЗ ФИНАНСОВО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПУБЛИЧНОГО
АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА "ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ
"НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ"102**

Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шевченко А.А. Русаков Д.А.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА НА
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ С УЧЕТОМ ИХ ДЕЗАКТИВАЦИИ.....105**

Маслов М.С., Комарова С.Г., Гольберг Г.Ю.

КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ ЗОЛЫ УНОСА.....110

Свистун М.С., Ульев Л.М., Канищев М.В.

**ПИНЧ АНАЛИЗ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА С
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ГИДРООЧИСТКОЙ.....113**

**МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА ДЛЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ»**

Секция:

Социально-экономические аспекты устойчивого развития

УДК 667.:001.895+502.131(470+571)

Гришина Д.С., Хачатуров-Тавризян А.Е.

ВНЕДРЕНИЕ ИННОВАЦИЙ КАК ИНСТРУМЕНТ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО РАЗВИТИЯ ЛАКОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Гришина Дарья Сергеевна – студентка 4-го года обучения кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»; da.grischina2018@yandex.ru

Хачатуров-Тавризян Александр Евгеньевич – кандидат химических наук, доктор экономических наук, профессор;

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

В статье рассмотрены перспективы применения инновационных лакокрасочных материалов, как один из главных факторов развития отрасли. Успех в достижении Целей устойчивого развития в лакокрасочной промышленности во многом определяется ее инновационным потенциалом, применением принципов Экономии замкнутого цикла и Зеленой в процессах производства и применения.

Ключевые слова: лакокрасочная отрасль; инновационные материалы; циркулярная экономика; зелёная экономика; устойчивое развитие; межотраслевое взаимодействие; Цели устойчивого развития

INNOVATIVE PAINT AND VARNISH MATERIALS AS A TOOL FOR THE ENVIRONMENTALLY SAFE DEVELOPMENT OF THE INDUSTRY IN THE RUSSIAN FEDERATION

Grishina D.S., Khachaturov-Tavrizyan A.E

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

The article discusses the prospects for the use of innovative paint and varnish materials as one of the main factors in the development of the industry. Success in achieving the Sustainable Development Goals in the paint and varnish industry is largely determined by its innovative potential, the application of the principles of closed-loop Economics and Green in the production and application processes.

Key words: paint and varnish industry; innovative materials; circular economy; green economy; sustainable development; intersectoral interaction; Sustainable Development Goals

Введение

В настоящий момент лакокрасочная промышленность является одной из наиболее перспективных, востребованных и стремительно развивающихся отраслей химической промышленности в условиях научно-технического прогресса. Во многом это объясняется тем, что лакокрасочная продукция используется повсеместно.

Инновационное развитие отрасли является социально значимой темой, поскольку человек постоянно находится в непосредственном контакте с поверхностями, имеющими лакокрасочное покрытие. Основной акцент при производстве и применении лакокрасочных материалов направлен на снижение нарушения экологического баланса и уменьшение вреда здоровью человека.

В соответствии с целями устойчивого развития №9 «Создание стойкой инфраструктуры, содействие обеспечению всеохватной и устойчивой индустриализации и внедрению инноваций» и №12 «Обеспечение перехода к рациональным моделям потребления и производства» лакокрасочная отрасль в Российской Федерации находится на этапе разработки и внедрения экологичного инновационного производства с минимизацией воздействия на состояние окружающей среды и здоровья населения.

Основная часть

Современные лакокрасочные материалы (ЛКМ) представляют собой многокомпонентные смеси,

содержащие плёнкообразующее вещество, пигменты, наполнители, поверхностные растворители, диспергаторы, загустители, многокомпонентные растворители и другие добавки. Каждый из этих компонентов оказывает влияние не только на свойства и технологический процесс производства лакокрасочных материалов, но и на свойства получаемых на их основе покрытий. Поэтому для правильного составления рецептур необходимо исследовать свойства, способы и особенности получения природных и синтетических плёнкообразующих веществ, пигментов и наполнителей, природу проходящих при их диспергировании физико-химических процессов и влияние на эти процессы различных технологических добавок [1].

Производство лакокрасочных материалов, а также их компонентов, применение и утилизация после использования сопровождаются загрязнением окружающей среды, поскольку отходы и сама продукция лакокрасочного производства включают в себя химические вещества, способные не только вызывать нарушение экологического баланса, но и наносить огромный вред здоровью человека [2].

Сокращения выбросов токсичных веществ в атмосферу в процессах производства и применения можно достичь с помощью инженерно-технических решений по оптимизации процесса окраски, автоматизации оборудования, модернизации систем рециркуляции и рекуперации вторичных

материальных ресурсов, внедрением новых, отвечающих современным требованиям лакокрасочных материалов (ЛКМ) с высоким сухим остатком, на водной основе, порошковых, радиационно-отверждаемых [2].

Защита окружающей среды и здоровья человека от влияния лакокрасочных материалов должна решаться путём внедрения малоотходных технологий в производство, а также массовой переработки компонентов промышленных отходов в готовый продукт. Отходы лакокрасочной промышленности относятся к числу технологичных, поэтому большую часть можно направлять в переработку для вторичного использования [2].

Охрана атмосферного воздуха и водных объектов, почвенного покрова от загрязнения предприятиями лакокрасочной промышленности предусматривает увеличение выпуска экологически безопасной лакокрасочной продукции [3].

Главной причиной увеличения спроса на прогрессивные инновационные материалы является ужесточение экологического законодательства в большинстве развитых стран. В Российской Федерации контроль загрязнения окружающей среды осуществляется на основе общегосударственных норм предельного содержания вредных веществ в воздухе, водных объектах, почвенном покрове [3].

Управление экологической ситуацией в рамках экологизации экономики должно позволить научиться оценивать экологическую обстановку и прогнозировать её изменение; принимать конкретные экологически грамотные решения по улучшению среды обитания на различных уровнях, находить оптимальные пути экологизации производства путём создания экологически безопасных технологий, а также условий сбалансированного сосуществования человека и окружающей природной среды [3].

Решение проблемы загрязнения окружающей среды предусматривает ряд нововведений и преобразований: сокращение количества образующихся сточных вод за счёт применения рациональных рецептур использования воды в технологических процессах производства ЛКМ; увеличение выпуска экологичных ЛКМ; замена лакокрасочных материалов на основе растворителей; разработка и внедрение в промышленность методов очистки производственных стоков, основанных на различных физико-химических процессах фильтрации, сорбции, электрокоагуляции, мембранных методах разделения смесей, термообработке, на реакциях электрохимического, химического и биохимического окисления; создание аппаратно-технологических схем с максимальной механизацией и автоматизацией процессов очистки производственных выбросов с утилизацией твёрдых, жидких и других отходов лакокрасочной промышленности [3].

В соответствии с этим разработаны различные технологии производства лакокрасочной продукции,

новейшие компоненты, входящие в состав ЛКМ, а также активно создаются и внедряются инновационные процессы на производстве лакокрасочной продукции.

Решение задачи защиты окружающей среды при производстве и применении лакокрасочных материалов развивается по нескольким направлениям: совершенствование технологии и структуры производства ЛКМ, замена или полное исключение из рецептур токсичных видов сырья; разработка новых видов нетоксичных или с пониженной токсичностью пигментов; использование высокоэффективных методов очистки, обезвреживания и утилизации отходов [2].

«Пэйнт-технологии» – обобщённое наименование наукоёмких технологий в области производства и применения ЛКМ, характеризующих научно-технический прогресс в области обработки поверхностей и создания защитных покрытий. Наиболее характерными чертами «пэйнт-технологий» являются экологичные ЛКМ (водные, порошковые, с высоким сухим остатком); технологии защиты ЛКМ газопроводов, нефтепроводов и хранилищ; гибкие блочно-модульные схемы производства ЛКМ; эффективные безотходные системы нанесения ЛКМ; материалы, требующие специальные свойства (флот, авиация, космос) [4].

Совершенствование технологии и структуры лакокрасочной промышленности связано с дальнейшим увеличением выпуска тех материалов, что будут иметь низкое содержание или не содержать токсичные органические растворители. К таким ЛКМ относятся водоразбавляемые, порошковые, с высоким содержанием сухого остатка [2].

Преимуществом порошковых составов является полное отсутствие загрязнения окружающей среды при их нанесении, высокая эффективность и малые потери при их использовании. Однако сам процесс окрашивания становится взрывоопасным и пожароопасным. Кроме того, порошковые ЛКМ нельзя использовать в быту [5].

Лакокрасочные материалы с высоким сухим остатком позволяют на 20-30% сократить потребление органических растворителей, снизить расход лакокрасочных материалов при нанесении, в 1,5-2 раза увеличить срок службы покрытий. Благодаря этому покрытия обладают улучшенными декоративными и защитными свойствами. К таким материалам относятся алкидная эмаль, эпоксихлорвиниловая эмаль. Содержание в них нелетучих веществ составляет 65-75%. Материалы дороги и медленно отверждаются [2].

Краски на водной основе после совершенствования технологии их производства получили повсеместное признание и распространение, их доля в общей массе производимых красок в мире достигает 60% [5].

Главным достоинством водоразбавляемых красок является использование воды вместо дорожных,

горючих, токсичных и безвозвратно теряемых органических растворителей. Они не имеют запаха и быстро высыхают. Отсутствие в составе органических растворителей значительно снижает количество вредных выбросов в атмосферный воздух, уменьшает пожароопасность готовой продукции, её токсичность, а также создаёт благоприятные условия труда при проведении окрасочных работ [3]. К основным недостаткам, сдерживающим их применение, можно отнести низкую морозостойкость и более лёгкую подверженность микробиологическому разрушению [2].

Проблема негативного воздействия и потенциальной угрозы организму человека делает необходимой разработку альтернативы фталатным соединениям. В качестве пластификаторов можно использовать биодизель, получаемый из водорослей и растений, богатых растительными маслами. Биодизель обладает пластифицирующими свойствами, как и фталаты, нетоксичен и способен к разложению [6].

В качестве биопластификаторов возможно применение различных масел. Оптимальные характеристики имеет смесь на основе льняного сырья, которое по своим свойствам не уступает фталатам. В процессе окисления эпоксидные соединения в составе биодизеля постепенно превращаются в различные диэфиры, что улучшает пластифицирующие свойства смеси [6].

Утилизация отходов лакокрасочных материалов может быть произведена различными способами. Выбор метода применяется исходя из того, какие последствия могут наблюдаться в результате для состояния окружающей среды и здоровья населения [7].

Рекуперация является эффективным способом утилизации растворителей. В данном методе используют явление адсорбции, когда под действием пористого вещества-адсорбента на поверхности увеличивается концентрация определённого вещества. Адсорбентом может быть силикагель или активный уголь. Способ характеризуется экологической безопасностью, и получением в результате вторсырья [7, 8].

Инновационным является метод обезвреживания в плазмохимическом реакторе. В результате которого получают альтернативное топливо. Кроме того, метод подходит для утилизации всех видов ЛКМ [8].

Для захоронения отходов лакокрасочной промышленности требуются специальные полигоны. Утилизацию выполняют только после получения разрешения у контролирующих органов региона. При захоронении наибольшее воздействие оказывается на почвенный покров, кроме того, существует опасность случайного расконсервирования отходов [8].

Развитие лакокрасочной отрасли во многом связано с созданием замкнутых технологических систем на основе принципов «Циркулярной

экономики» и «Зелёной экономики». Формирование замкнутых циклов приводит к соблюдению принципа нулевых отходов [9].

Для реализации инновационного развития лакокрасочной промышленности необходимо развитие сырьевой базы, а именно, широкое вовлечение в переработку нетрадиционных видов сырья, техногенного сырья и отходов; обеспечение активного внедрения инноваций на всех этапах производственного процесса; улучшение их экологических характеристик [10].

Для перехода на инновационный этап развития, следуя принципам и направлениям «Зелёной экономики» следует проводить модернизацию и создание новых производств с передовыми технологическими процессами. Данный процесс долгий и включает в себя выполнение планирования технологических зон; строительство современных производств, транспортных коммуникаций; инвестирования в технологии и разработку; организации массового производства по собственным и лицензированным технологиям; создание единого аккредитованного испытательного и сертификационного центра лакокрасочных материалов; производство сырья и тары в соответствии с международными стандартами [10].

Циркулярная экономика в лакокрасочной отрасли не ограничивается решением задачи переработки отходов в конце жизненного цикла продукции. Помимо этого, она подразумевает технологические, организационные и социальные инновации по всей цепи создания лакокрасочной продукции, начиная с её дизайна, что предотвращает образование отходов после использования [11].

Инновационные решения должны опираться на основные особенности и главные принципы циркулярной экономики, затрагивая следующие области, но не ограничиваясь ими: наилучшее инновационное управление остатками лакокрасочных материалов и покрытий на их основе, повторное использование материалов за счёт альтернативной переработки или утилизации, а также дорогостоящее перепрофилирование; разработка новейших решений по внедрению на производстве биосырья; применение в технологических процессах производства сырья из потоков вторичных отходов других отраслей промышленности; использование возобновляемых источников энергии и грамотное управление энергопотреблением на предприятиях лакокрасочной промышленности; разработка, внедрение и применение перерабатываемой упаковки на основе разработанных инновационных компонентов [12].

Циркулярная экономика способна повысить эффективность потребления первичных ресурсов, необходимых для производства качественной продукции. Благодаря экономии материалов, содержащихся в дорогостоящих продуктах, и возврату отходов в производственный цикл в качестве высококачественного вторичного сырья можно снизить спрос на первичное сырьё. В свою

очередь это уменьшит зависимость от импорта, сделав цепочки поставок менее подверженными влиянию колебаний цен на международных рынках сырья и неопределенности поставок в связи с дефицитом или геополитическими факторами [11].

Основной проблемой, стоящей перед лакокрасочной промышленностью, являются низкие темпы обновления технической базы производства, что сильно замедляет инновационное развитие отрасли. Необходимо также отметить чрезмерно высокий процент износа оборудования, который вносит свой вклад в медленное совершенствование отрасли. Это можно обосновать тем, что предприятия лакокрасочной промышленности не имеют достаточных средств для осуществления модернизации производства, а проведение периодического текущего ремонта оборудования недостаточно. Одним из вариантов решения проблемы являются инвестирование и финансовая поддержка со стороны государства [13].

Существует необходимость развития межотраслевого взаимодействия, как одного из факторов экономического и экологического роста. Сотрудничество позволит сократить образование отходов на всех этапах жизненного цикла лакокрасочной продукции. Межотраслевое взаимодействие необходимо для сбалансированных, выгодных и слаженных технологических процессов на предприятии.

Заключение

Перспективы развития лакокрасочной отрасли представляют собой разработку и внедрение в технологический процесс инновационных технологий, оборудования и рецептур лакокрасочных материалов для получения наилучшего результата, замену сырьевой базы на более экологичную, а также возможность повторного использования ресурсов на производстве и качественную утилизацию отходов.

Внедрение инновационных технологий производства, использование экологических компонентов в составах материалов и создание многоразовой упаковки конечной готовой лакокрасочной продукции, должны учитывать тенденции по уменьшению воздействия выбросов легколетучих органических соединений, аэрозолей, пыли пигментов, водорастворимых сульфатов и отходов лакокрасочной продукции на окружающую среду.

Список литературы

1. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок: учебник для техникумов. – М.: Химия, 1990. – 384 с.
2. Кузнецова О.П. Экологическое развитие в лакокрасочной промышленности [Электронный ресурс] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №14. – С. 66 – 70. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/ekologicheskoe-razvitiye-v-lakokrasochnoy-promyshlennosti>

3. Шабалдина М.Ю., Шушунова Т.Н. Эколого-экономические проблемы рационального природопользования при изготовлении и применении лакокрасочной продукции // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – №8. – С. 75 – 78.

4. Меньшиков В.В., Рыбкин В.А. Концепция инновационных «пэйнт-технологий» и её практическая реализация // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – №5. – С. 49 – 55.

5. Пегов И.Л. Сравнительный анализ современных лакокрасочных материалов [Электронный ресурс] // Вестник НГИЭИ. – 2014. – №10. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/sravnitelnyy-analiz-sovremennyh-lakokrasochnyh-materialov>

6. Ибрагимов А. Льняное масло сделает пластмассу «зелёной» [Электронный ресурс] // Научная Россия. – 2020. – Режим доступа: <https://scientificrussia.ru/articles/zelyonaya-plastmassaKfrrtd>

7. Утилизация отходов лакокрасочных средств [Электронный ресурс] // Leading Utilization Company in regions. – Режим доступа: <https://lucregion.ru/othody-lakokrasochnyh-sredstv>

8. Утилизация ЛКМ, смол, растворителей, мастик [Электронный ресурс] // «Экологические технологии» утилизации отходов. – Режим доступа: <https://ecolteh.ru/services/utilizatsiya-promyshlennykh-otkhodov/utilizatsiya-lkm-smol-rastvoriteley-mastik>

9. Циркулярная экономика: концептуальные подходы и инструменты их реализации / Н. Батова, Х. Вильтс, С. Дорожко, Е. Лобанов, С. Сысоев [и др.]. // Internationales Bildungs- und Begegnungswerk (IBB) Dortmund gGmbH. – Минск: Медисонт, 2020. – 212 с.

10. Стратегия развития лакокрасочной промышленности Ярославской области на период до 2020 года [Электронный ресурс] // Департамент промышленной политики Ярославской области. – Ярославль, 2012. – 45 с. – Режим доступа: https://narod.yarregion.ru/upload/t_docexpert_parts/1271dc6ff00a3b9a39db319c03327d8e.pdf

11. Пахомова Н.В., Рихтер К.К., Ветрова М.А. Переход к циркулярной экономике и замкнутым цепям поставок как фактор устойчивого развития [Электронный ресурс] // Вестник Санкт-Петербургского университета. – СПб.: Экономика, 2017. – Т. 33. – №2. – С. 244 – 268. – Режим доступа: [https://cyberleninka.ru/article/n/perehod-k-tsirkulyarnoy-ekonomike-i-zamknutym-tsepyam-postavok-kak-faktor-ustoychivogo-razvitiya/viewer](https://cyberleninka.ru/article/n/perehod-k-tsirkulyarnoy-ekonomike-i-zamknutym-tsepyam-postavok-kak-faktor-ustoychivogo-razvitiya)

12. Circular solutions [Electronic resource] / Paint the future. AkzoNobel. – URL: <https://www.lets paintthefuture.com/challenge/circular-solutions-2021/>

13. Розанова Н.М., Ряскова М.В. Исследование лакокрасочной промышленности с использованием структурного подхода // Экономический журнал ВШЭ. – 2002. – №1. – С. 45 – 67.

УДК 378.1:504.75

Ергина В.Е., Молчанова Я.П.

АКТУАЛЬНОСТЬ И ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ESG-ПОВЕСТКИ ДЛЯ ВЫСШЕГО УЧЕБНОГО ЗАВЕДЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ РХТУ ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Ергина Владислава Евгеньевна – студентка 4-го года обучения кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»; erginav@gmail.com

Молчанова Яна Павловна – кандидат технических наук, доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»;

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

В статье обсуждается актуальность и возможности реализации ESG-повестки для высшего учебного заведения на примере РХТУ им. Д. И. Менделеева. Выделены основные мотивы. Сформулированы основные направления экологизации вузов. Проанализированы успехи и недостатки деятельности РХТУ в области ESG и предложены рекомендации по ее развитию.

Ключевые слова: ESG-повестка, «зеленый» университет, концепция социально-ответственного вуза

THE RELEVANCE AND POSSIBILITIES OF IMPLEMENTING THE ESG AGENDA FOR A HIGHER EDUCATIONAL INSTITUTION ON THE EXAMPLE OF DMITRY MENDELEEV UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY OF RUSSIA

Ergina V.E., Molchanova Ya.P.

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

The article discusses the relevance and possibilities of implementing the ESG agenda for a higher educational institution on the example of the Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. The main directions of the greening of universities are formulated. The main motives are highlighted. The directions of the greening of universities are formulated. The successes and shortcomings of the activities of D. Mendeleev university in the field of ESG are analyzed and recommendations for its development are proposed.

Key words: ESG agenda, "green" university, the concept of a socially responsible university

Введение

Сегодня в российском обществе активно обсуждают актуальность ESG-повестки (environmental (окружающая среда, ОС), social (социальная сфера), governance (корпоративное управление)). В этом участвуют не только представители бизнеса, инвесторы государственные структуры: о необходимости развития этого направления всё чаще заявляют и высшие учебные заведения.

Можно выделить следующие основные мотивы внедрения принципов ESG для вузов:

- экономия ресурсов, снижение хозяйственных расходов;
- формирование комфортной среды для обучающихся и сотрудников;
- привлечение внимания абитуриентов, работодателей и ответственных инвесторов;
- улучшение имиджа организации в целом.

В конце 2021 г. и. о. ректора И. В. Воротынцева в своем выступлении с докладом об итогах работы университета в 2021 г. и планах на 2022 г. анонсировал Программу устойчивого развития РХТУ «Зелёный университет» как фундамент стратегии развития Менделеевского университета до 2030 года [1].

Основная часть

Начать хотелось бы с того, что основная деятельность вузов направлена на достижение 4-й

цели устойчивого развития Организации Объединенных Наций, сформулированной как «обеспечение всеохватного и справедливого качественного образования и поощрение возможности обучения на протяжении всей жизни для всех» [2].

В этом направлении важно, чтобы все учащиеся приобретали знания и навыки, необходимые для содействия устойчивому развитию. Для этого в образовательные программы РХТУ им. Д. И. Менделеева уже более 20 лет назад начали внедрять тематику устойчивого развития. В настоящее время наши студенты изучают дисциплины «Устойчивое развитие» и «Проблемы устойчивого развития», имеют возможность посещать межфакультетские учебные курсы «Зелёная химия как инструмент устойчивого развития» и «Планетарные границы, цели устойчивого развития: роль химической технологии».

Существенный вклад в достижение обозначенной выше цели может вносить и деятельность созданного на базе Российского химико-технологического университета в конце 2019 г. детского технопарка «Менделеев Центр» – учебно-экспериментальной площадки по химии и химической технологии, где школьники разного возраста осваивают передовые научные направления и учатся работать на высокотехнологичном оборудовании, участвуют в реализации интересных и важных инженерных проектов.

Интересен также опыт совместного проекта Google РХТУ им. Д.И. Менделеева «Отвечает Менделеев», реализованного в 2019 г., в рамках которого учёные и популярные блогеры отвечали на самые разные вопросы, связанные с химией, которые могут интересовать обычных людей [3].

Стоит упомянуть и еще один социально значимый образовательный проект, реализуемый РХТУ им. Д. И. Менделеева – «Университетские субботы», в рамках которого для популяризации в среде школьников современных научных и технических достижений в различных областях научной деятельности: от гуманитарных до естественно-научных и инженерных наук, организуются лекции, практические занятия, мастер-классы и экскурсии.

Есть в РХТУ и свой волонтерский центр, объединяющий тех студентов и преподавателей, которые стремятся помогать городу и обществу в решении социальных и экологических проблем.

К сказанному хотелось бы добавить, что развивать добровольную деятельность в области ESG сегодня становится даже модным. Поэтому важно, чтобы студенты в процессе обучения уже начинали понимать, что именно сюда относится, и следовать наилучшим практикам в данных направлениях, чтобы впоследствии, придя, например, на промышленные предприятия, в офисы крупных компаний внедрять ESG-принципы и стратегии там, где это еще в большей степени актуально.

Основные направления, относящиеся к ESG-деятельности вузов, представлены на рис. 1.

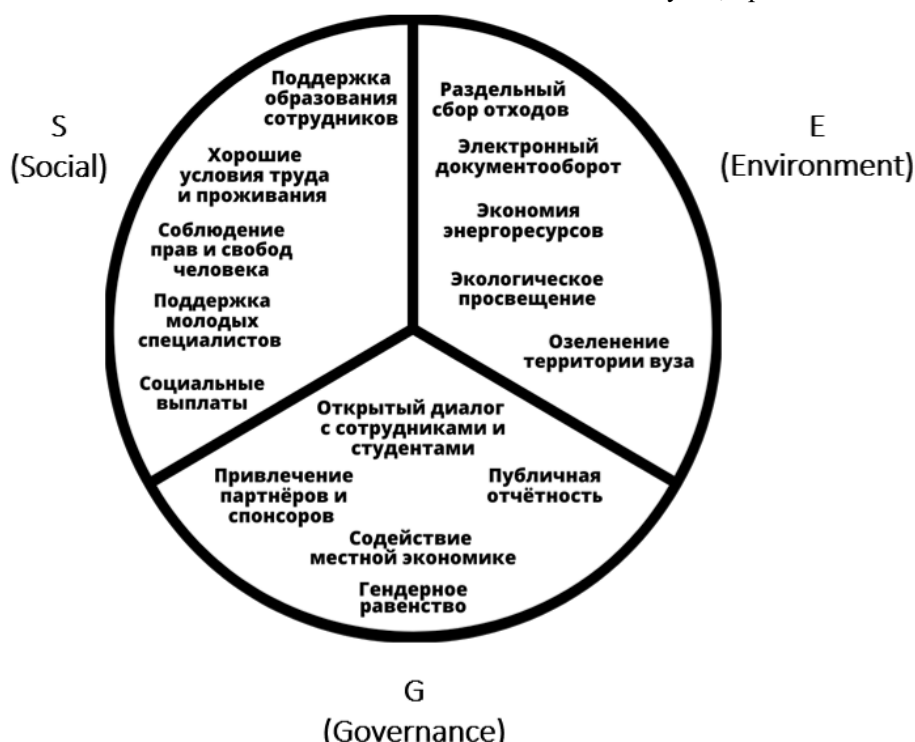


Рис. 1. Примеры направлений деятельности в области ESG для вузов

В настоящий момент из ESG-направлений, пожалуй, вузы могут внести наибольший вклад в экологическую составляющую.

Основные направления экологизации вузов можно сформулировать следующим образом:

- образовательная и научно-исследовательская деятельность вуза в сфере охраны окружающей среды и устойчивого развития;
- просветительская деятельность в сфере охраны окружающей среды и устойчивого развития и формирование экологической культуры в вузовской среде и в обществе;
- система ответственного обращения с отходами;

- энергосбережение и повышение энергоэффективности;
- рациональное водопользование;
- др. виды ресурсосбережения (например, экономия канцтоваров);
- меры по снижению транспортного следа сотрудников и студентов;
- экологически ответственные (зелёные) закупки.

Результаты оценки текущей ситуации на пути создания «зеленого» вуза в РХТУ им. Д.И. Менделеева систематизированы в табл. 1.

Таблица 1. Оценка соответствия РХТУ основным критериям «зелёного» вуза

№	Критерии	Реализация в РХТУ	Пояснения
1	Территория и инфраструктура	нет	Увеличивается асфальтированная площадь территории, мало места для посадки новых растений
2	Энергия и изменение климата	требует развития	Реализуются меры по энергосбережению, отсутствует система «умного» здания, нет программы по сокращению выбросов парниковых газов
3	Обращение с отходами	требует развития	Установлены контейнеры для отдельного сбора отходов, проводятся регулярные акции по отдельному сбору, налажено сотрудничество с Экоцентром «Сборка», нет программ по сокращению количества отходов
4	Водопользование	нет	Меры по водосбережению отсутствуют
5	Экологизация автопарка	нет	Довольно большая площадь учебных комплексов занята парковочными местами
6	Образование и исследования	есть	Есть учебные дисциплины, научные публикации и мероприятия по охране окружающей среды и устойчивому развитию, студентами выпущен гайд по осознанной жизни в Москве и университете «Как начать жить экологично?»
8	Волонтерство (экологические) инициативы	требует развития	Есть редкие примеры
9	Коммуникации	нет	Отсутствует раздел на сайте, отсутствует политика устойчивого развития

Рассмотрим некоторые примеры более детально.

В нашем университете есть активно работающий Экологический клуб, который организовал и поддерживает отдельный сбор отходов в стенах Менделеевского университета (проводит ежемесячные акции по сбору вторсырья «Чистая суббота» в студенческом городке, курирует сбор и сдачу на переработку «Добрых крышечек» и батареек), занимается экологическим просвещением студентов и сотрудников ВУЗа, проводя лекции, конкурсы и др. мероприятия, участвует в фестивалях и акциях, организуемых другими организациями. Студенты-волонтеры из РХТУ помогают в сортировке отходов экоцентру «Сборка». Во всех корпусах общежития установлены стеллажи для букшеринга.

Не так давно в нашем университете была произведена масштабная замена освещения и установлены энергосберегающие светодиодные лампы. Однако, как показала беседа с главным энергетиком, анализировать достигнутое при этом снижение энергопотребления, а, значит, косвенно и выбросов парниковых газов, никто не пытался. Такая же неопределенность просматривается и в вопросах расходования воды. Мы не можем оценить, что дала нам недавняя замена окон на пластиковые стеклопакеты с точки зрения сокращения потребления топлива принадлежащей РХТУ

котельной, а, учитывая то, что теперь в аудиториях бывает излишне жарко, следует предположить, что этого вообще не произошло.

Мы поставили в главном корпусе контейнеры для отдельного сбора отходов (см. рис. 2) и подготовили информационные плакаты по правилам сбора (см. рис. 3). Однако осмотр контейнеров показывает слабую заинтересованность и мотивацию в отдельном сборе. Основной причиной при этом видится неуверенность студентов и преподавателей в том, что собранные ими отдельно отходы впоследствии не будут смешаны при вывозе. И если было принято решение о отдельном сборе хотя бы некоторых видов отходов (например, бумаги и пластика), то важно, чтобы за этим стояли реальные договоры, заключенные между РХТУ и компаниями, предоставляющими комплексные услуги по организации систем отдельного накопления отходов на объектах, вывозу этих отдельно собранных отходов и передаче на переработку. В Москве этим занимается, например, ООО «Сфера экологии».

Сотрудники и студенты должны понимать, зачем в университете появляются различные «зелёные» инициативы, почему это важно. Люди должны устанавливать причинно-следственную связь и идентифицировать последствия изменений, в том числе и как результата своих действий.



Рис. 2. Контейнеры для раздельного сбора отходов в Миусском комплексе

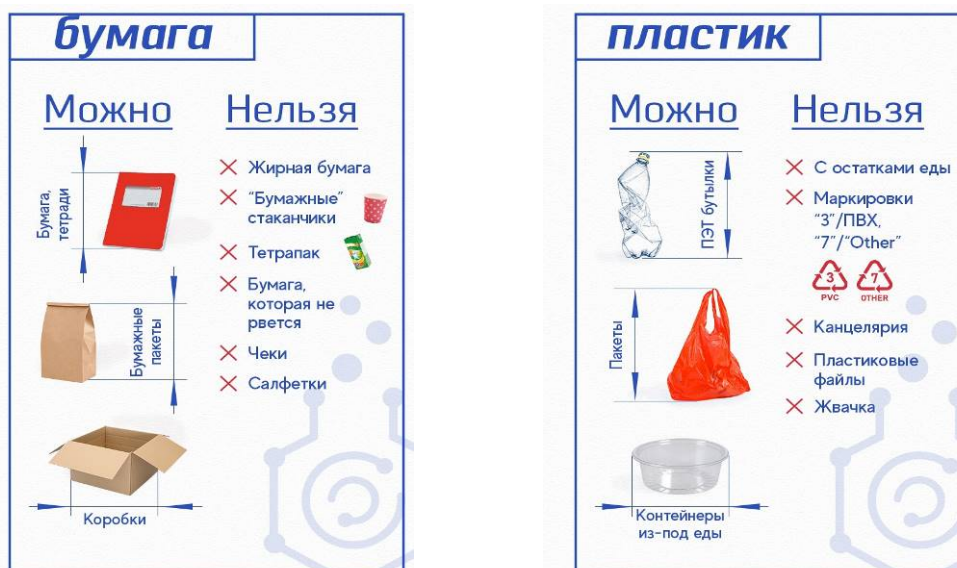


Рис. 3. Плакаты-инструкции, висящие над контейнерами для раздельного сбора отходов

В конце 2020 г. во всех учебных корпусах и культурно-спортивном комплексе были установлены питьевые фонтанчики. Примечательно, что керамические фильтры «Аквакон» для очистки воды в них разработаны в РХТУ им. Д. И. Менделеева. Это очень хорошая инициатива, ведь люди могут наливать воду в собственные многоразовые ёмкости, а не покупать, а потом выбрасывать одноразовые пластиковые.

На территориях учебных корпусов мало зелёных насаждений и зон отдыха. Большая часть территории вокруг главного корпуса РХТУ на Миусской площади занята под парковку. Здесь напрашивается вопрос, а стоит ли создавать условия для парковки внутри территории университета, тем самым провоцируя отказ от использования общественного транспорта, что признано гораздо более экологичным. На территории

РХТУ явно не хватает парковок для велосипедов и самокатов, что могло бы повлиять на выбор студентами, живущим относительно близко от университета, этого экологичного и здорового вида транспорта, не оказывающего влияния на климат при эксплуатации.

В 2022 г. было разработано методическое пособие (гайд) об экологичном образе жизни и особенностях сортировки отходов для сотрудников и студентов РХТУ им. Д. И. Менделеева [4]. Содержание гайда основывается на часто задаваемых вопросах, которые регулярно присылают студенты в социальные сети экологического клуба. Оно написано неформальным и доступным языком, рассчитано на широкую аудиторию.

Пособие состоит из базовой информации о системе раздельного сбора отходов в городе и РХТУ,

пунктах приёма вторсырья в магазинах, а также о полезных экологических привычках. Достаточно подробно описана двухпоточная система раздельного сбора отходов в Москве и то, что и как нужно сдавать в «синие» контейнеры. Гайд содержит инфографику по маркировке упаковки и сортировке отходов. Приведён актуальный список пунктов сбора отходов (батареек, ламп, одежды и т.д.) в городе, предложен пошаговый алгоритм по внедрению раздельного сбора отходов дома или в общежитии, в учебных корпусах и в студенческом городке. В конце гайда можно найти чек-листы «осознанной жизни менделеевца». Довольно большая часть гайда посвящена самообразованию, здесь можно найти сведения об онлайн-курсах, подкастах, видеофильмах и книгах по экологической тематике. Есть также список магазинов, где можно приобрести товары без упаковки, веганских магазинов и кафе.

Пособие доступно, прежде всего, в электронном виде, ссылки можно найти на страницах в социальных сетях подразделений университета, доступны также плакаты с QR-кодом для скачивания в учебных корпусах. Небольшой тираж был выпущен для раздачи на мероприятиях, например, на Дне знаний и посвящении в первокурсники, а также для ознакомления при заселении в общежитие.

Таким образом, отдельные элементы «зелёного» вуза уже появились в стенах Менделеевского университета. Однако, уже очевидно, что многое еще предстоит сделать.

Прежде всего, развитие ESG-повестки в РХТУ должно быть реализовано на системном уровне, с утверждением политики, разработкой программ, определением показателей результативности и распределением ответственности. Важно создать Центр устойчивого развития, куда будут входить представители различных подразделений (следуя проектному подходу). Это обеспечит преемственность результатов экологической деятельности и откроет дополнительные возможности передачи накопленного опыта реализации экологических инициатив. Новая структура станет объединением сотрудников, преподавателей и студентов, обладающих необходимыми компетенциями и желанием для эффективной интеграции различных направлений ESG-деятельности.

Перечислим несколько конкретных рекомендаций, которые наш университет мог бы реализовать в ближайшее время. Они могут стать основой при разработке первых программ в рамках ESG.

Представляется целесообразным в самое ближайшее время приступить к последовательному, отслеживаемому и фиксируемому снижению воздействия на окружающую среду. Для начала важно сформировать работающую систему учета и последовательного сокращения использования ресурсов, в т. ч. воды и энергии. В настоящий момент информация по этим вопросам разрознена, в силу относительно частой смены целого ряда ключевых сотрудников зачастую вовсе недоступна.

Одним из эффективных способов решения проблемы экономии электроэнергии является установка датчиков движения и присутствия. Целесообразно также проработать новые схемы организации освещения, в которых светильники разбивают на отдельные группы. Это позволит организовать рациональную систему управления освещением и тем самым обеспечить удобную эксплуатацию и экономичное расходование электроэнергии для освещения. Так, например, в помещениях с боковыми окнами, а таких у нас большинство, следует управлять рядами светильников, параллельными окнам. Это создает возможность с наступлением темноты и в утренние часы включать не все светильники одновременно, а по частям: вечером включать сначала в части помещения, удаленной от окон, и затем, по мере снижения естественной освещенности, в остальной части; а утром сначала выключать ряд светильников у окон, а затем ряд за рядом в глубину помещения. При разбивке освещения на самостоятельно управляемые части следует учитывать также особенности и условия организации учебного процесса.

Для уменьшения потребления воды логичным решением представляется использование водосберегающих устройств смыва унитазов для организации двухрежимного смыва, а также водосберегающих насадок на водопроводные краны.

Для рационального потребления тепла можно установить терморегуляторы на радиаторах отопления. Однако следует понимать, что важно при этом оценить возможность работы котельной в разных режимах по нагрузке.

Для увеличения доли отходов, направляемых на переработку, следует проработать возможность установки в РХТУ им. Д. И. Менделеева фандоматов, принимающих пластиковую и алюминиевую тару. Положительный опыт совместного проекта «РТ-Инвест» и Правительства Московской области, запущенного в школах, парках, магазинах и центрах госуслуг в 2021 г., говорит в пользу подобного решения [5, 6]. Однако организационные и финансовые стороны данного предложения должны быть проработаны рабочей группой, состоящих из компетентных в данных вопросах специалистов РХТУ.

Реализация принципов устойчивого развития внутри университета требует вовлеченности большого количества сотрудников и учащихся для получения желаемого результата. К сожалению, сейчас в РХТУ недостаточно хорошо налажено взаимодействие административных подразделений. Также остро стоит проблема быстрой сменяемости должностных лиц на тех или иных позициях, отсутствует преемственность и заинтересованность в результатах деятельности. Для того, чтобы вуз действительно смог стать «зелёным», реализовать принципы ESG-стратегии, работники всех подразделений (например, Административно-хозяйственного отдела, Управления эксплуатации, Инженерно-технической службы) должны регулярно коммуницировать между собой и быть настроены на совместную работу. Концепция социально-

ответственного «зелёного» вуза должна объединить людей, направить их деятельность на решение поставленных взаимоподдерживающих задач. Важно продумать систему мотивации для достижения целевых показателей в области устойчивого развития.

Необходимо получать обратную связь от студентов и преподавателей об экологических и социальных проектах, чтобы совершенствовать систему управления. Например, сотрудники Института химии и проблем устойчивого развития и экологические активисты могли бы консультировать администрацию университета по вопросам, связанным с экологизацией вуза. Открытость и прозрачность в управленческой деятельности очень важна, благодаря этому повышаются доверие и лояльность среди сотрудников и обучающихся. Важно интересоваться мнением о планируемых проектах у тех, кто непосредственно будет работать и жить в новых реалиях. А также отчитываться о проведенной работе, публиковать отчёты об устойчивом развитии и иные документы в свободном доступе. Опыт в этом есть у Российского государственного университета нефти и газа имени И. М. Губкина и Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбГУ) [7, 8]. У Губкинского университета вся проделанная работа в сфере устойчивого развития за год собрана в формате одного PDF файла, а у СПбГУ отчёт разбит на отдельные файлы по Целям устойчивого развития. Для улучшения доступности информации о деятельности вуза в сфере устойчивого развития необходимо создать соответствующую вкладку (например, «ESG» или «Устойчивое развитие») в разделе «Классический университет» на сайте РХТУ. Это упростит поиск информации, а также привлечёт внимание заинтересованных сторон. Примером успешной систематизации информации является сайт РУДН [9]. Экологические инициативы и практики, о которых мы писали выше, уже сейчас могла бы наполнить новый раздел сайта.

Заключение

Таким образом, развитие деятельности вузов в области ESG, следование принципам устойчивого развития, внедрение подходов экологического менеджмента позволяют на практике прививать студентам верную модель поведения, которую в дальнейшем они будут использовать в своей повседневной жизни и профессиональной деятельности.

Внедрение в образовательный процесс принципов «зелёной» экономики, корпоративной социальной ответственности открывает возможности получить более актуальное образование, сформировать те навыки и компетенции, которые будут востребованы вне зависимости от того, где будут работать выпускники: в частных компаниях, государственных корпорациях или на промышленных предприятиях.

Для абитуриентов вузы, предлагающие образовательные программы, включающие элементы ESG, станут более привлекательными, поскольку

общественное мнение, СМИ также начинают уделять всё больше внимания этим вопросам.

Данная работа связана с достижением таких Целей устойчивого развития как Цель 4: Качественное образование, Цель 8: Достойная работа и экономический рост, Цель 9: Индустриализация, инновации и инфраструктура, Цель 12: Ответственное потребление и производство.

Список литературы

1. РХТУ развивает концепцию Зеленого кампуса и программу устойчивого развития университета. [Электронный ресурс] // Новости РХТУ от 22.12.2021 — URL: https://www.muctr.ru/news/novosti-rkhtu/rkhtu-razvivaet-kontseptsiyu-zelenogo-kampus-a-i-programmu-ustoychivogo-razvitiya-universiteta/?sphrase_id=221779 (дата обращения 13.05.2022).
2. Цели в области устойчивого развития. ООН. [Электронный ресурс] — URL: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/ru/sustainable-development-goals/> (дата обращения 13.05.2022)
3. Материалы проекта «Отвечает Менделеев». [Электронный ресурс] — URL: <https://www.youtube.com/c/MendeleevExplains> (дата обращения 13.05.2022)
4. Как начать жить экологично? Гайд по осознанной жизни в Москве и университете. [Электронный ресурс]. М.: Экологический клуб Sustainable future, 2022. — URL: https://drive.google.com/drive/u/0/folders/11_stjyKl3uNR1Vzm23FtH0TUsG5lvROt (дата обращения 13.05.2022)
5. Фандомат: дать бутылке второй шанс. [Электронный ресурс]. // Новости Ростех от 10 сентября 2021 г. — URL: <https://rostec.ru/news/fandomat-dat-butylke-vtoroy-shans/> (дата обращения 13.05.2022)
6. Более 800 тыс. бутылок и банок сдали за год в подмосковные фандоматы. [Электронный ресурс]. // ТАСС от 17 апреля 2022 г. URL: <https://tass.ru/ekonomika/14389341> (дата обращения 13.05.2022)
7. Отчёт об устойчивом развитии Губкинского университета за 2019 год [Электронный ресурс]. // Губкинский университет: сайт. — URL: https://www.gubkin.ru/departaments/university_department/s/DIaCS/presskit/sustainability_report2019.pdf (дата обращения 20.04.2022)
8. Отчёты СПбГУ в области устойчивого развития 2021. [Электронный ресурс]. // ПОЛИТЕХ: [сайт]. — URL: <https://www.spbstu.ru/university/organizational-documents/sustainability-reports> (дата обращения 13.05.2022)
9. Экологическая политика. [Электронный ресурс]. // РУДН: [сайт]. — URL: <https://www.rudn.ru/about/ekologicheskaya-politika> (дата обращения 20.04.2022)

УДК 665.642.3

Рогачева А.А., Хачатуров-Тавризян А.Е.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ КАК СПОСОБ ВНЕДРЕНИЯ ЦИРКУЛЯРНОЙ ЭКОНОМИКИ

Рогачева Анна Александровна – магистр 2-го года обучения кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»; rogacheva.a.a@muctr.ru.

Хачатуров-Тавризян Александр Евгеньевич – кандидат экономических наук, профессор кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»; tavrizyan@mail.ru

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

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

В данной статье предложена оптимальная технология и экономическая модель переработки полимерных отходов. В качестве основной технологии переработки предлагается каталитический крекинг полимеров, растворенных в вакуумном дистилляте. По результатам эксперимента показаны выходы основных газовых и жидких продуктов и сделаны выводы о возможности внедрения данной переработки.

Ключевые слова: каталитический крекинг; полимерные отходы; круговая экономика; химическая переработка; нефтехимическое сырьё.

CATALYTIC CRACKING OF POLYMER WASTE AS A WAY TO IMPLEMENT A CIRCULAR ECONOMY

Rogacheva A.A., Khachaturov-Tavrizyan A.E.

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

This article proposes the optimal technology and economic model for the processing of polymer waste. As the main processing technology, catalytic cracking of polymers dissolved in vacuum distillate is proposed. Based on the results of the experiment, the yields of the main gas and liquid products are shown, and conclusions are drawn about the possibility of introducing this processing.

Key words: catalytic cracking; polymer waste; circular economy; chemical recycling; petrochemical raw materials.

Введение

Наблюдаемые темпы экономического роста являются неустойчивыми без использования альтернативных или возобновляемых источников энергии и переработки отходов производства и потребления. В современных условиях главной задачей для человечества становится грамотный выбор стратегии управления, что является важным аспектом устойчивого развития.

В современном мире пластмассы становятся одним из наиболее распространённых материалов в жизни человека. Благодаря своим свойствам (легкий вес, механическая прочность) они незаменимы, как и в промышленности, так и повседневной жизни [1]. Увеличение объёмов пластиковых отходов вызывает потребность в их переработке [2]. Переработка полимеров с получением нефтехимического сырья и топливных фракций представляет большой интерес. Однако стоит учитывать, что необходима такая технология и экономическая модель, при которых, с одной стороны, будет обеспечиваться потребительские запросы населения, а с другой, оказывать минимальное воздействие на окружающую среду.

На сегодняшний день существует множество способов переработки пластика. Среди них выделяют первичные, вторичные и третичные способы переработки полимерного сырья. Первичной называется прямая переработка полимера в новые изделия и включает в себя повторное использование низкосортных отходов или обрезков

пластика непосредственно в местах их производства. Однако стоит учитывать тот факт, что данный способ переработки применим не для всех видов пластиков.

Вторичная переработка заключается в сжигании полимеров. Сжигание не требует предварительной сортировки и потому является экономически выгодным. В то же время, сжигание неразделённого потока отходов является чрезвычайно опасным. Существенными недостатками данного метода являются выбросы ядовитых газов, образующихся при горении пластика, и сжигание кислорода, что негативно сказывается на экологической обстановке. Поэтому необходимо отказаться от такого способа ликвидации полимерных отходов [3].

Механическая переработка – это переработка использованного пластика в полимерное сырьё для повторного изготовления новых аналогичных продуктов. Это разновидность первичной и вторичной переработки пластмасс, где сохраняется максимальное количество ценных продуктов при переработке. Однако осуществление механической переработки возможно только для термопластичных полимеров. Такой метод является сложным по осуществлению, но рациональным. Преимущества заключаются в том, что можно не только добиться ресурсосберегающего эффекта, но и значительно сократить нагрузки на окружающую среду и её компоненты. Однако в России система обращения с отходами на текущий момент серьёзно отстает от Европы по уровням переработки. На данный момент

большая часть ТКО закапывается на полигонах, а перерабатывается только 5 – 7% пластика [4].

При третичной переработке или химическом рециклинге достигается полная конверсия полимеров, в результате которой получают ценные продукты нефтехимии и топлива, которые будут использоваться до перехода человечества на «зелёную» энергетику. Такой способ даёт возможность использовать принципиально новый подход к решению экологических проблем – зелёную химию. Данный подход заключается в использовании чистых и менее загрязняющих окружающую среду промышленных процессов и гарантирует, что производители берут на себя ответственность за производимые продукты и их последующую переработку.

Стоит также упомянуть, что третичная переработка может стать временным решением для практической реализации концепции – RRR (Reduce – Reuse – Recycle): предотвращение (сокращение) образования отходов; повторное использование; рецикл (переработка и использование). Циркулярная экономика (экономика замкнутого цикла) – именно это понятие определило принцип RRR. Такой способ даст возможность комплексно переработать полимерные отходы с применением химических наук и промышленности и полностью использовать получаемые в результате продукты [5]. Для достижения повторного использования пластмасс однократного использования в промышленных количествах, значимых для снижения их воздействия на окружающую среду, необходимы более надежные процессы. Усовершенствованные процессы должны создать «экономику замкнутого цикла», при которой отработанные отходы пластика эффективно перерабатываются обратно в качестве исходных материалов для полимеров и ценных побочных продуктов. И тогда такая экономическая модель может помочь создать оборот веществ, при котором не будут истощаться природные ресурсы.

Во время ускоренного истощения природных ресурсов пластиковые отходы можно считать дешёвым источником нефтехимического сырья. Поэтому химическая переработка полимеров с получением нефтехимического сырья и топливных фракций представляет большой интерес, в частности, каталитический крекинг предварительно растворённых в вакуумном дистилляте пластиковых отходов. Создание процесса каталитического крекинга было вызвано необходимостью смягчить условия крекинга нефтяных продуктов (по-низить температуру и давление), повысить выход бензина и улучшить его качество. Кроме того, данный процесс позволяет соблюдать девятый принцип зелёной химии, который говорит нам, что каталитические процессы предпочтительнее по сравнению со стехиометрическими реакциями.

Экспериментальная часть

В представленной работе изучалась альтернативная переработка полимерных отходов, с

применение вакуумного дистиллята в качестве растворителя. В работе использовали две партии отходов, представляющие собой дробленые отходы полиэтилена низкого давления и полипропилена. В качестве растворителя в работе использовался гидроочищенный вакуумный дистиллят, полученный из смеси Западно-Сибирских нефтей.

Для приготовления раствора полимера брали навеску вакуумного дистиллята (90 – 100 г), относительно которой вычислялась необходимая масса полимера. Вакуумный дистиллят заливали в стакан с подогревом, включали механическую мешалку, разогревали систему до необходимой температуры эксперимента, после чего загружали навеску полимеров.

Далее в рамках работы на лабораторной установке проведен каталитический крекинг полимеров полипропилена и полиэтилена, растворенных в вакуумном дистилляте (продукте многостадийного разделения нефти), с различными массовыми долями полимерного материала 1%, 3% и 5%. Дальнейшее увеличение концентрации полимера в растворе существенно сказывается на вязкости данных систем.

На рисунке 1 при крекинге растворов полиэтилена низкого давления можно отметить практически равномерное увеличение выхода газа при увеличении концентрации полимера. Молекулы полиэтилена, по всей видимости, лучше вступают в реакции каталитического крекинга из-за меньших пространственных затруднений, чем молекулы полипропилена, что некоторым образом увеличивает выход пропилена. Согласно полученным данным, введение полипропилена в сырьё вызывает увеличение выхода газа, однако дальнейшее изменение концентрации не оказывает влияние на выход продуктов крекинга. Это может быть связано с тем, что макроструктура полимера ухудшает массоперенос вещества к активным центрам катализатора.

Выход топливных фракций (бензин, легкий газойль) на рисунке 2 снижается при увеличении доли растворённого полиэтилена низкого давления, а выход остатка (фракции $>350^{\circ}\text{C}$) образован преимущественно непрореагировавшим полимером. При добавлении полипропилена происходит обратная зависимость, с ростом доли растворённого полимера возрастает выход жидкого продукта. Такая зависимость обусловлена взаимосвязью с выходами газовых компонентов.

По результатам представленной работы сделан вывод, что существует возможность полной переработки растворов полипропилена и полиэтилена различными способами в низшие олефины – ценное нефтехимическое сырьё (рис. 1) и жидкие продукты, в т.ч. высокооктановый бензин (рис. 2).

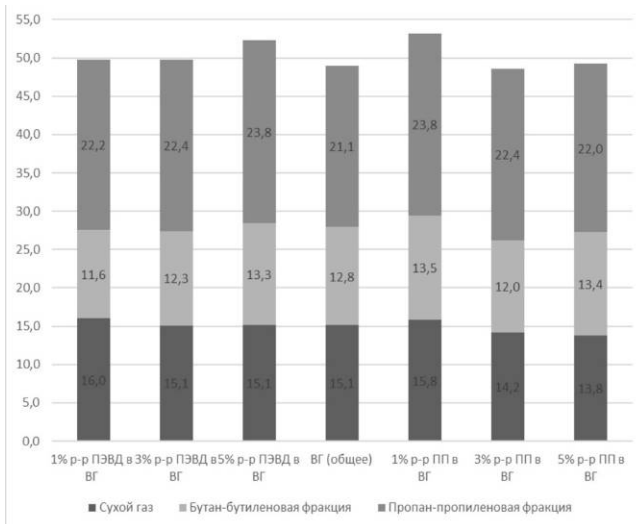


Рис. 1. Выход основных газовых продуктов

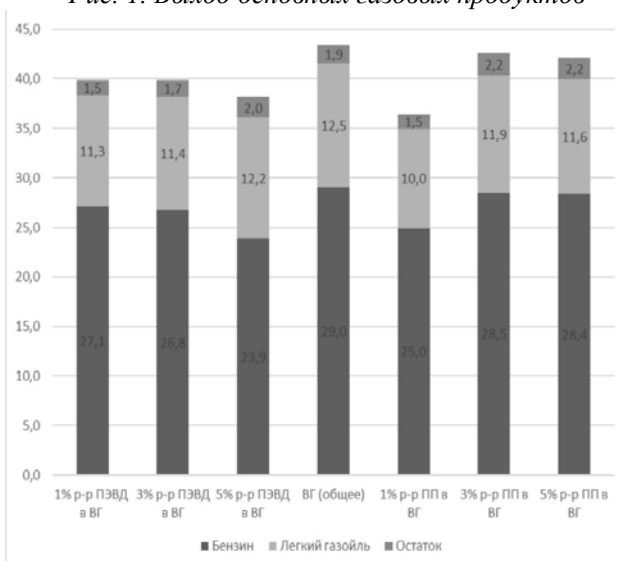


Рис. 2. Выход основных жидких продуктов

Заключение

Каталитический крекинг полимерных растворов предотвращает образование отходов при переработке полимеров. Полученные в ходе эксперимента моторные топлива и сырьё для нефтехимии могут повторно использоваться, а также возможно их дальнейшее возвращение в рецикл. Такая переработка позволяет заменить часть вакуумного дистиллята, что одновременно повышает эффективность нефтепереработки и является частичным решением экологических проблем, связанных с утилизацией полимеров.

Список литературы

1. Н. Е. Mogens Lykkeitof. The new plastics economy rethinking the future of plastic//The new plastic economy. – 2016. – P.117
2. B. Mlynková, M. Bajus, E. Hájeková, G. Kostrab, D. Mravec, Fuels obtained by thermal cracking of individual and mixed polymers, Chem. Pap. 64 (2010) 15–24. <https://doi.org/10.2478/s11696-009-0102-y>.
3. G. De La Puente, U. Sedran, Recycling polystyrene into fuels by means of FCC: Performance of various acidic catalysts, Appl. Catal. B Environ. 19 (1998) 305–311. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00084-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00084-8).
4. Коробков Н.Л. Итоговый отчёт. Отходы в России: мусор или ценный ресурс// Коробков Н.Л.-М.: Международная финансовая корпорацией IFC, Группа Всемирного банка, 2014. – 76с.
4. Хачатуров А.Е. «Зелёная» экономика и современный менеджмент: учеб. пособие. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – 121 с.

Секция:

Окружающая среда и устойчивое развитие

УДК 615.281.9

Вяткина А.С., Ершов В.А.

КАРБОНАТ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА КАК ИНГИБИТОР РОСТА БАКТЕРИЙ

Вяткина Анна Сергеевна – студентка бакалавриата 4-го года обучения кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»; vyatckina.len@gmail.com

Ершов Вадим Алексеевич – аспирант 3-го года обучения кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»;

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

Целью работы является установление ингибирующих концентраций наночастиц серебра, полученных фотохимическим восстановлением ионов серебра оксалат-ионами в водном растворе для грамотрицательной бактерии Escherichia coli и грамположительной Paenibacillus jamii. Для исследования ингибирующего действия полученных наночастиц серебра использовали метод оптической спектрофотометрии, а также диско-диффузионный метод. Было обнаружено, что наночастицы эффективно подавляют рост клеток бактерий Escherichia coli и Paenibacillus jamilae. В будущем карбонат-стабилизированные наночастицы серебра могут быть использованы в качестве антимикробного агента.

Ключевые слова: наночастицы серебра; оксалат-ионы; ингибитор роста; антибактериальное действие; зеленая химия.

CARBONATE-STABILIZED SILVER NANOPARTICLES AS A BACTERIAL GROWTH INHIBITOR

Vyatkina A.S., Ershov V.A.

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

The aim of the work was to establish inhibitory concentrations of silver nanoparticles obtained by photochemical reduction of silver ions by oxalate ions in aqueous solution on gram-negative Escherichia coli and gram-positive Paenibacillus jamilae cells. To study the inhibitory effect of the obtained silver nanoparticles, the method of optical spectrophotometry and the disc diffusion method were used. It was found that nanoparticles inhibit the growth of Escherichia coli and Paenibacillus jamilae bacteria cells. Carbonate-stabilized silver nanoparticles could be used as an antimicrobial agent in the future.

Keywords: silver nanoparticles; oxalate ions; growth inhibitor; antibacterial effect; green chemistry.

Введение

В настоящее время наночастицы (НЧ) металлов и их соединений нашли широкое применение в различных сферах деятельности. Особое внимание уделяется НЧ серебра, которые, в свою очередь, характеризуются высокой антибактериальной активностью, что связано с возможностью подавлять жизнедеятельность опасной для здоровья людей микрофлоры. При этом НЧ серебра являются гипоаллергенными [1].

НЧ, используемые в данной работе, имеют ряд преимуществ: высокая устойчивость, маленький размер – ~20-25 нм с учетом тонкого карбонатного стабилизирующего слоя. Для их получения используется нетоксичный восстановитель – оксалат-ионы. Применяемый чистый гидрозоль серебра содержит НЧ серебра и стабилизирующие их карбонат-ионы. При этом исключается воздействие токсичных примесей, поскольку в качестве стабилизатора выступают карбонат-ионы, входящие в состав природной воды. Полученная система может быть использована в качестве дезинфицирующего раствора, а способ ее получения отвечает принципам зеленой химии [2].

Ранее методами флуоресцентной микроскопии и ПЭМ было показано, что карбонат-стабилизированные частицы обладают антибактериальными свойствами по отношению к клеткам *Escherichia coli* [3]. Актуальным является изучение ингибирующей активности

карбонат-стабилизированных наночастиц серебра.

Цель работы – установление ингибирующих концентраций карбонат-стабилизированных наночастиц серебра для клеток грамотрицательной бактерии *Escherichia coli* и грамположительной *Paenibacillus jamilae*.

Материалы и методы

Гидрозоль серебра получали ранее разработанным методом восстановления ионов серебра Ag^+ карбоксильными анион-радикалами CO_2^- , образующимися в результате распада оксалат-ионов C_2O_4^- под воздействием УФ-света. Для этого смесь водных растворов перхлората серебра AgClO_4 (3×10^{-4} моль/литр) и оксалата калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (5×10^{-4} моль/литр) подвергали УФ-облучению в присутствии кислорода воздуха. В результате были получены НЧ размером ~22 нм. Подробное описание метода получения и свойств наночастиц описаны в работе [3].

Для установления ингибирующего действия полученных НЧ серебра использовался метод оптической спектрофотометрии микробной культуры, основанный на измерении оптических спектров клеток, выращенных в присутствии и в отсутствие (контроль) наночастиц серебра в жидкой питательной среде. Растворы гидрозоля различных концентраций вносили во флакон с питательной средой одновременно с микробной суспензией. Выращивание клеток проводили при $T = 298\text{K}$. Через сутки была измерена оптическая плотность при $\lambda = 550\text{ нм}$.

Также использовали диско-диффузионный метод (ДДМ), основанный на определении наличия или отсутствия зоны подавления роста клеток, благодаря чему можно определить устойчивость бактерий к НЧ серебра. Для ДДМ использовали твердую питательную среду (агар). Растворы гидрозоля наносились сразу после заселения микробов. Время экспозиции – 24 часа.

В качестве тест-объекта выбраны грамотрицательная бактерия *Escherichia coli*, штамм K-12 MG1655, и грамположительная бактерия *Raenibacillus jamilae*. Для эксперимента на жидких питательных средах использовали среду Adkins [4] и ее модифицированные версии (M1 и M2) [3]. Состав сред представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав питательных сред

Вещество	Adkins (г/л)	Adkins M1 (г/л)	Adkins M2 (г/л)	Агар (г/л)
Пептон	1	1	1	5
Дрожжевой экстракт	1	1	1	2,5
Глюкоза	2	2	2	1
NH ₄ NO ₃	-	1	1	-
NaHCO ₃	-	0,4	0,4	-
NaNO ₃	1	1	1	-
Na ₂ SO ₄	0,8	0,8	-	-
MgSO ₄	0,1	0,1	-	-
NH ₄ Cl	1	-	-	-
NaCl	0,8	-	-	-
KCl	0,1	-	-	-
KH ₂ PO ₄	0,6	-	-	-
K ₂ HPO ₄	1	-	-	-
Агар	-	-	-	10

Результаты

На среде Adkins при данных концентрациях ингибирование роста бактерий не наблюдалось (рис. 1).

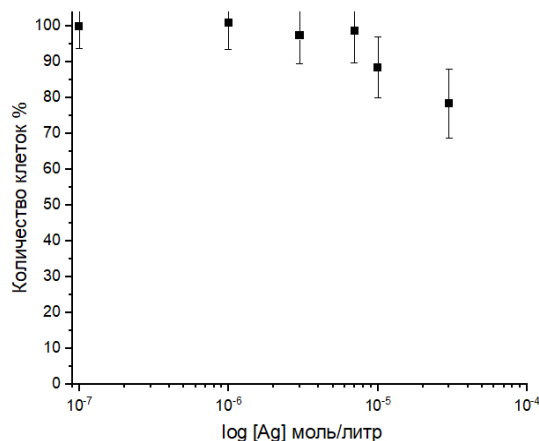


Рис. 1. Влияние различных концентраций серебра на ингибирование роста количества клеток *Escherichia coli* на среде Adkins

В составе используемой питательной среды присутствуют различные соли, в том числе хлориды (NaCl, KCl, NH₄Cl), с которыми в первую очередь связывается серебро и выпадает в осадок, в последствии, никак не реагируя на клетки бактерий, то

есть, практически не участвуя в ингибировании роста, как и было предположено.

На среде Adkins M1 и M2 с увеличением концентрации гидрозоля, замедлялся рост клеток (рис. 2-3).

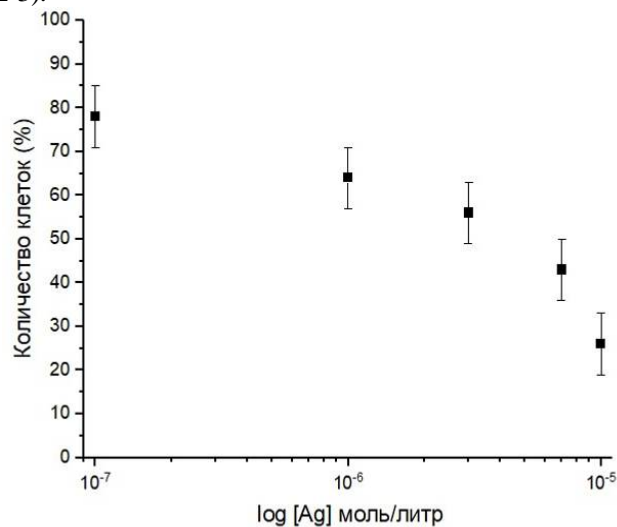


Рис. 2. Влияние различных концентраций серебра на ингибирование роста количества клеток *Escherichia coli* на модифицированной среде Adkins M1

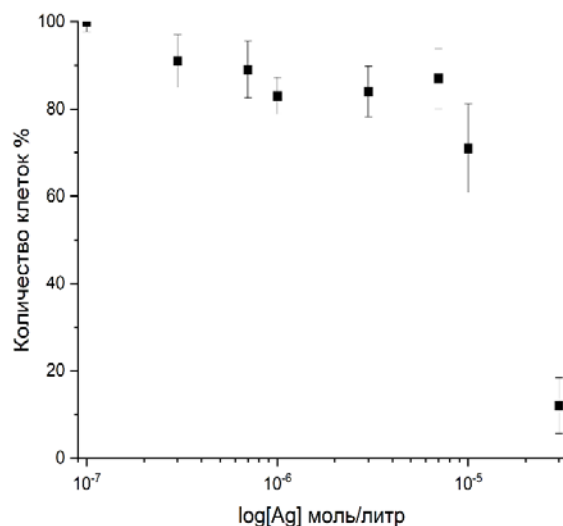


Рис. 3. Влияние различных концентраций серебра на ингибирование роста количества клеток *Escherichia coli* на модифицированной среде Adkins M2

Были установлены концентрации полумаксимального ингибирования, на Adkins M1 она составила 4×10^{-6} моль/литр, а на среде Adkins M2 – 2×10^{-5} моль/литр. Данные результаты коррелируют с ранее полученными в других исследованиях результатами методом флуоресцентной микроскопии [3].

Методом оптической спектрофотометрии было установлено, что в среде Adkins M1 концентрация полумаксимального ингибирования (IC₅₀) роста клеток *E. coli* для карбонат-стабилизированных НЧ составляет 4×10^{-6} моль/литр, а в среде Adkins M2 – 2×10^{-5} моль/литр. В среде Adkins концентрация полумаксимального ингибирования достигнута не была. Для ингибирования роста клеток в среде Adkins

требуются гораздо большие концентрации НЧ серебра. Это обусловлено присутствием различных солей, с которыми связывается серебро, выпадающее при этом в осадок и, как следствие, не реагирующее с клетками. При концентрации 3×10^{-5} моль/литр наночастицы серебра в стандартной среде Adkins подавляют рост только на 25% по сравнению с контролем, в Adkins M1 – на 70%, в Adkins M2 на 85%.

Диско-диффузионным методом было установлено, что НЧ ингибируют рост клеток *Escherichia coli* и *Raenibacillus jamilae* при концентрациях в диапазоне 1×10^{-4} - 1×10^{-5} моль/литр.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что у данного микроорганизма нет

устойчивости к НЧ серебра.

Обсуждение

Результаты многих исследований показывают, что НЧ серебра обладают ингибирующими свойствами. Анализ данных о влиянии серебра на жизнедеятельность бактерий, представленных в таблице 2, указывает на то, что ингибирующие концентрации НЧ серебра составляют 2–10 мкг/мл. Данные в публикациях разнятся, что объясняется использованием наночастиц различных размеров, стабилизаторов и прочих экспериментальных условий. Полученные значения для карбонат-стабилизированных наночастиц в целом согласуются с данными полученными другими авторами.

Таблица 2. Ингибирующие концентрации НЧ серебра

Средний размер, нм	Способ синтеза	Эффект	Автор исследования
7	Восстановление боргидридом	МИК = 6 мкг/мл	А. Дрор-Эре и др. [5]
9-10	Восстановление глюкозой	МИК = 2 мкг/мл	Ань-Туан Ле и др. [6]
5	AGS-WMB1000C	МИК = 10 мкг/мл	Вэнь-Пу Ли и др. [7]
10	Цитратный	EC ₅₀ = 3 мкг/мл	Шин Вун Ким и др. [8]
22 ± 3	Карбонатный	IC ₂₅ = 3 мкг/мл (Adkins) IC ₇₀ = 3 мкг/мл (Adkins M1) IC ₈₅ = 3 мкг/мл (Adkins M2)	Данные настоящей работы

Совокупность полученных данных показывает, что синтезированные гидрозоли серебра обладают высокой антибактериальной активностью. Наиболее эффективными являются НЧ серебра, представленные в исследовании А. Дрор-Эре и Шин Вун Ким, но, в свою очередь, они синтезируются с различными токсичными примесями, что существенно сужает область их применения в различных полезных для человека целях.

Механизм действия объясняется теорией, согласно которой НЧ и ионы серебра действуют комплексно. Ионы серебра нарушают биохимические процессы, подавляя тем самым жизнедеятельность клеточных структур, а также при электрохимическом окислительном растворении НЧ, помимо выхода ионов серебра, также образуются активные формы кислорода, которые могут индуцировать окислительный стресс.

Гидрозоль, представленный в данной работе, представляет собой экологически безопасный материал, содержащий НЧ серебра и анионы угольной кислоты (в основном бикарбонат-анионы), то есть не включает использование посторонних токсичных примесей и максимально соответствуют по своему составу природной воде. Благодаря этому, область их применения существенно расширяется. Например, их можно применять для создания антимикробного материала, который также будет иметь широкое применение. Также их можно использовать для создания препаратов, применяемых для борьбы с инфекциями, представляющими опасность для человека. В этом плане НЧ серебра представляют большой интерес, поэтому необходимо изучать различные стороны их действия, например, как они будут реагировать с различными компонентами окружающей среды, попав в нее, их токсичность и безопасность для природы и человека в том числе. В

данном исследовании было продемонстрировано, что в более богатых средах, т.е. содержащих большее количество солей, наночастицы серебра показывали меньшую эффективность, ввиду связывания с солями.

Исследование направлено на достижение Цели устойчивого развития №3: Обеспечение здорового образа жизни и содействие благополучию для всех в любом возрасте.

Список литературы

- Sohrabnezhad S. et al. Study of antibacterial activity of Ag and Ag₂CO₃ nanoparticles stabilized over montmorillonite // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2015. Vol. 136. P. 1728–1733.
- Anastas P., Eghbali N. Green Chemistry: Principles and Practice // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39, № 1. P. 301–312.
- Ershov V. et al. Photochemical Synthesis of Silver Hydrosol Stabilized by Carbonate Ions and Study of Its Bactericidal Impact on *Escherichia coli*: Direct and Indirect Effects // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23, № 2. P. 949.
- Leonov K., Astashkina A., Bakibayev A. Gas Chromatographic Investigation of Oil Biodegradation Degree // Procedia Chem. 2014. Vol. 10. P. 504–507.
- Dror-Ehre A. et al. Silver nanoparticle–*E. coli* colloidal interaction in water and effect on *E. coli* survival // J. Colloid Interface Sci. 2009. Vol. 339, № 2. P. 521–526.
- Le A.-T. et al. Synthesis of oleic acid-stabilized silver nanoparticles and analysis of their antibacterial activity // Mater. Sci. Eng. C. 2010. Vol. 30, № 6. P. 910–916.
- Li W.-R. et al. Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010. Vol. 85, № 4. P. 1115–1122.
- Kim S.W., Baek Y.-W., An Y.-J. Assay-dependent effect of silver nanoparticles to *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2011. Vol. 92, № 5. P. 1045–1052.

УДК 502.65:504.054

Гордова А.Ф., Шарифуллина Л.Р.

ВЛИЯНИЕ УВЕЛИЧЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (pH) ПРЭСНОВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ АКВАТОРИИ

Гордова Анна Фирсовна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и материаловедения
Шарифуллина Лилия Ринатовна, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии и материаловедения
ФГБВОУ ВО «Академия гражданской защиты МЧС России», 141435, Московская область, г. Химки, ул. Соколовская, стр.1А

В статье на модельных системах рассмотрено влияние увеличения водородного показателя (pH) пресных водоемов на образование прямых и обратных водонефтяных эмульсий в теплой (25°C) и холодной (10°C) воде. В качестве нефтепродуктов были выбраны керосин, дизельное топливо и моторное масло для бензиновых и дизельных двигателей. Показано, что наиболее устойчивые водонефтяные эмульсии образуются при повышении водородного показателя (pH) до 9,5 при температуре 10° нефтепродуктами с высокой плотностью.

Ключевые слова: пресноводные экосистемы, водонефтяные эмульсии, высокий pH пресноводных экосистем, нефтепродукты, дизельное топливо

THE EFFECT OF AN INCREASE IN PH OF FRESHWATER ECOSYSTEMS ON THE STABILITY OF OIL-WATER EMULSIONS DURING POLLUTION OF THE WATER AREA

Gordova A.F., Sharifullina L.R.

Civil Defence Academy EMERCOM of Russia, Khimki, Russian Federation

The paper considers the formation of oil-water emulsions in warm (25°C) and cold (10°C) waters in model systems. Kerosene, diesel fuel and oil for gasoline and diesel engines were used as petroleum products. It is shown that the most stable oil-water emulsions are formed in cold waters by heavier petroleum products. The formation of water-oil emulsions in aquatic ecosystems means the transfer of petroleum products from the water surface to the volume. It is necessary to further study the behavior of heavy fuel in cold waters.

Key words: freshwater ecosystems, water-oil emulsions, high pH freshwater ecosystems, oil products, diesel fuel.

Введение

Проблемы, возникающие в водных экосистемах при загрязнении нефтью, во многом известны. Несмотря на усилия, предпринимаемые мировым сообществом по изучению опасности нефти и нефтепродуктов, их трансформации в окружающей среде, несмотря на усилия, направленные на предотвращение и эффективную ликвидацию попадания нефти в окружающую среду, многие аспекты проблемы поведения нефтепродуктов в водных экосистемах еще требуют тщательного изучения. Данные о поведении нефтепродуктов в водоемах необходимы для управления рисками загрязнения водоемов нефтепродуктами.

Возникновение водонефтяных эмульсий опасно перемещением нефти или нефтепродуктов (даже так называемых «легких» нефтепродуктов) с поверхности воды в объем водоема, то есть на глубину. Безусловно, и присутствие нефтяной пленки на поверхности подвергает опасности живые организмы в водных экосистемах. Но с поверхности нефть можно собрать, например, сорбентами. Извлечь нефтепродукты или нефть из объема (с глубины) практически невозможно, поэтому необходимо знать, какие факторы способствуют образованию водонефтяных эмульсий в загрязненных водах.

В научной литературе в последние десятилетия интенсивно изучается проблема закисления водоемов. Проблеме повышения pH поверхностных

вод и особенностям поведения загрязняющих веществ в водоемах, вызванных высоким pH, уделяется меньше внимания. Повышение pH в пресной водной экосистеме может возникнуть, например, во время интенсификации процесса фотосинтеза, когда содержание углекислого газа во всей водной экосистеме или на отдельном ее участке падает. pH в этом случае может достигать значения 10 [1].

Экспериментальная часть

В данной работе исследовалось влияние высокого pH воды и присутствия фенолов в воде на образование водонефтяных эмульсий в теплой (25°C) и холодной (10°C) воде.

Исследования влияния pH воды на образование водонефтяных эмульсий были выполнены на модельных двухфазных системах. Соотношение объемов органической фазы (нефтепродукт) и водной фазы составляло 1:20. Для исследований были выбраны 4 нефтепродукта (в скобках указана плотность нефтепродуктов): керосин-растворитель (0,755 г/см³), переработанный керосин (0,790 г/см³), дизельное топливо (0,820 г/см³), масло для бензиновых и дизельных двигателей (0,875 г/см³). Водная фаза в различных экспериментах представляла собой дистиллированную воду, речную воду (воду из притока реки Сходня, Московская область), насыщенный раствор гидроксида натрия, раствор гидроксида натрия в речной воде с pH=9,5, раствор гидроксида натрия и крезолята натрия в

речной воде с $\text{pH}=9,5$. Образование эмульсий изучали при температуре 25°C и при температуре 10°C .

На начальном этапе исследований изучали устойчивость прямых водонефтяных эмульсий, образующихся в дистиллированной воде и в насыщенном растворе гидроксида натрия при различных температурах. Эксперименты проводили в пробирках объемом 25 мл. В качестве нефтепродуктов в данной серии экспериментов использовали переработанный керосин и дизельное топливо. Объемное соотношение фазы нефтепродукта и водной фазы составляло 1:20. Для образования водонефтяных эмульсий пробирки с органической и водной фазами помещали на шейкер и встряхивали в течение 1 минуты. Устойчивость образовавшихся прямых водонефтяных эмульсий определяли как время от выключения шейкера до полного расслаивания эмульсии.

В данной серии экспериментов наиболее устойчивые водонефтяные эмульсии при температуре 10°C образовывались дизельным топливом в дистиллированной воде и в насыщенном растворе гидроксида натрия, а при температуре 25°C – переработанным керосином в насыщенном растворе гидроксида натрия.

На следующем этапе исследований сравнивали устойчивость прямых водонефтяных эмульсий, образующихся в речной воде, в насыщенном растворе гидроксида натрия, в растворе гидроксида натрия в речной воде ($\text{pH } 9,5$) и в растворе гидроксида натрия и крезолата натрия в речной воде ($\text{pH } 9,5$). Пробу речной воды отбирали в начале марта 2022 г. в городском округе Химки (Московская область) из притока реки Сходня, на пересечении притока с Куркинским шоссе. Условия образования эмульсий были аналогичны описанным для предыдущей серии экспериментов. Результаты экспериментов показали, что нефтепродукт с самой высокой плотностью из исследованных нефтепродуктов – масло для бензиновых и дизельных двигателей – образует устойчивые эмульсии (устойчивость выше 1 часа) в насыщенном растворе гидроксида натрия и при температуре 25°C , и при температуре 10°C . Дизельное топливо образует устойчивые эмульсии в насыщенном растворе гидроксида натрия только при температуре 10°C . Трудно представить себе ситуацию, при которой естественный пресный водоем становится насыщенным раствором гидроксида натрия, но не нужно забывать, что возможны сопутствующие загрязнения, сопровождающиеся значительным увеличением pH , тогда существует риск образования устойчивых прямых водонефтяных эмульсий в водоеме при разливе нефти. Сопутствующими загрязнениями могут выступать фенолы, попадающие в водоемы как в результате естественных природных процессов, так и при попадании в водоемы неочищенных сточных вод [2]. Фенолы не повышают pH раствора, но из-за своего строения фенолы обладают поверхностно-

активными свойствами [3], поэтому представляло интерес изучение влияния добавок фенола (п-крезола) на устойчивость прямых водонефтяных эмульсий. В данных модельных системах добавление п-крезола не приводило к увеличению устойчивости прямых водонефтяных эмульсий. Вероятно, это связано с протеканием реакции нейтрализации между п-крезолом и гидроксидом натрия. При этом снижается pH , а образующийся крезолат натрия не обладает достаточными поверхностно-активными свойствами для стабилизации образующихся водонефтяных эмульсий.

Для исследования перехода нефти с поверхности в объем водного раствора объем модельных систем был изменен, использовали делительные воронки объемом 125 мл. Соотношение объемов фазы нефтепродукта и водной фазы составляло 1:20, аналогично предыдущим экспериментам. Эксперимент проводили при температуре 10°C . В качестве нефтепродукта использовали масло для бензиновых и дизельных двигателей. Этот нефтепродукт был выбран, так как в предыдущих экспериментах именно масло для бензиновых и дизельных двигателей, обладающее самой высокой плотностью среди использованных в работе нефтепродуктов, образовывало наиболее устойчивые водонефтяные эмульсии. В ходе эксперимента нефтепродукт контактировал с речной водой ($\text{pH } 6,5-7$) и раствором гидроксида натрия в речной воде ($\text{pH } 9,5$). В делительную воронку помещали водную фазу и нефтепродукт, затем делительные воронки встряхивали на шейкере в течение 1 минуты и оставляли в холодильнике на 5 часов. Один раз в час воронки встряхивали вручную. По истечении 5 часов отбирали пробы водной фазы.

При контактировании речной воды ($\text{pH } 6,5-7$) с нефтепродуктом присутствие нефтепродуктов в водной фазе, то есть образование прямой эмульсии («нефтепродукт в воде») даже визуально было значительно менее заметно, чем в воде с повышенным pH . Это означает, что при повышенном pH нефтепродукты с высокой плотностью образуют прямые эмульсии в объеме воды значительно интенсивнее, чем при pH , близком к нейтральному. Анализ водной фазы после контактирования с нефтепродуктом, выполненный по методике [4], показал, что значение концентрации нефтепродукта в речной воде находится в диапазоне 400-500 ПДКв (предельно-допустимая концентрация в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования), а концентрация нефтепродукта в воде с $\text{pH } 9,5$ – около 2000-3000 ПДКв. Образование прямых эмульсий «нефтепродукт в воде» представляет серьезную опасность для живых организмов, обитающих в водоеме, поэтому в случае возникновения чрезвычайной ситуации, связанной с разливом нефти, необходим контроль pH .

Если pH воды высокий, то при контакте с нефтепродуктом высокой плотности значительно более интенсивно образуется и обратная эмульсия («вода в нефтепродукте»). При контакте речной воды

с маслом для бензиновых и дизельных двигателей образования обратной эмульсии визуально не заметно. При контакте этого нефтепродукта с раствором гидроксида натрия в речной воде (рН 9,5) толщина слоя нефтепродукта из-за образования обратной эмульсии увеличивается приблизительно в 2 раза. Это согласуется с данными [5] о том, что пленка нефтепродукта в холодной воде значительно толще, чем в теплой. Образование обратной эмульсии в слое нефтепродукта приведет к увеличению его вязкости [6], что замедлит или даже сократит растекание по поверхности воды, и, в то же время, усложнит поглощение сорбентами [6,7].

Известно, что в регионах с преобладанием отрицательных температур используют дизельное топливо и, соответственно, масла для двигателей, работающих на дизельном топливе [8,9], поэтому вероятность образования водонефтяных эмульсий при разливах нефти в пресноводных экосистемах в холодных регионах выше, чем в теплых.

Заключение

Таким образом, в результате разливов топлива, плотность которого равна и выше значения $0,82 \text{ г/см}^3$, в холодных водах могут образовываться устойчивые водонефтяные эмульсии, что будет способствовать переходу нефти с поверхности воды в объем. Это отрицательно скажется на состоянии экосистем в холодных водах и возможности быстрой локализации и быстрого удаления разлива нефтепродуктов. Образование прямых и обратных водонефтяных эмульсий необходимо учитывать при организации управления рисками аварий с разливом нефти (нефтепродуктов) в холодных регионах, приводящих к загрязнению нефтью (нефтепродуктами) экосистем пресных водоемов. Управление рисками таких аварий обязательно должно включать контроль рН водоемов.

Список литературы

1. Контроль высокого рН в пресноводных экосистемах. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://aquavitro.org/2015/06/27/kontrol-vysokogo-ph-v-prudu/> (дата обращения: 9.04.2022)
2. Фенол в воде: откуда появляется, класс опасности, удаление [Электронный ресурс]. Режим

доступа: <https://vistaros.ru/stati/analizatory/fenoly-v-stochnyh-vodah.html> (дата обращения: 9.04.2022)

3. Гордова А.Ф., Семенова Т.А., Смирнова Ю.А. Изучение влияния добавок п- и м-изомеров крезолола на устойчивость дисперсных систем «органический растворитель – водный щелочной раствор» // В сборнике: Актуальные проблемы биологической и химической экологии. Сборник материалов IV Международной научно-практической конференции. 2014. С. 220-224.

4. Гордова А.Ф., Стефанович А.Г. Определение нефтепродуктов в водных щелочных растворах // Актуальные проблемы биологической и химической экологии: Сборник материалов IV Международной научно-практической конференции. М.:МГПУ. 2014. С.216-220.

5. Сарнавский Д.Б., Сабодаш О.А. Особенности распределения нефти при аварийных разливах в ледовых условиях Арктики // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). – 2018. №4 (49). С. 63–67

6. Небогина Н.А., Литвинец И.В., Прозорова И.В. Влияние температуры формирования водонефтяных эмульсий на их структурно-реологические свойства // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2018. № 3. С. 67-78.

7. Булкин С.А. Концепция методического подхода в ликвидации разлива химических веществ // В сборнике: Химические и материаловедческие аспекты техносферной безопасности. Сборник трудов XXXII Международной научно-практической конференции. Химки. 2022. С.14-17.

8. Пустошный А.В. Проработки международной морской организации запрета тяжелого дизельного топлива в Арктике // Морской вестник. – 2020. №2 (74). С.117–120

9. Roos N. Oil response in Arctic water – different possibilities for recovering oil in icy conditions // Global perspectives in MET: Towards Sustainable, Green and Integrated Maritime Transport. Nikola Vaptsarov Naval Academy Varna, Bulgaria, International Association of Maritime Universities. 2017. P. 275–282

УДК 543.087

Земятова С.В.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ДОСТИЖЕНИЯ ЦЕЛЕЙ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ

Земятова Светлана Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047, Россия, Москва, Миусская пл., дом 9; zsv.muctr@gmail.com

Успех в достижении целей устойчивого развития во многом зависит от эффективного мониторинга, анализа и контроля этого процесса. Очевидно, что необходимо учитывать возможности, которые предоставляет для этого мониторинг состояния окружающей среды с помощью методов аналитической химии.

Ключевые слова: *аналитическая химия; экология; устойчивое развитие; экологический мониторинг; аналитический контроль; Цели устойчивого развития*

ANALYTICAL CHEMISTRY AS A TOOL FOR ACHIEVING THE GOALS OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT

Zemyatova S.V.

Docent, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, zsv.muctr@gmail.com

Success in achieving the Sustainable Development Goals largely depends on effective monitoring, analysis and control of this process. It is obvious that it is necessary to consider the possibilities of analytical chemistry that monitoring of the state of the environment provides for this with possibilities of methods of analytical chemistry.

Keywords: analytical chemistry; ecology; sustainable development; environmental monitoring; analytical control; Sustainable Development Goals

Проблемы, связанные с охраной окружающей среды, отличаются исключительным разнообразием. Только надежная методология прогноза поведения загрязняющих веществ может обеспечить разработку действенной стратегии защиты окружающей среды и исключение в будущем неожиданных экологических катастроф или необратимых нарушений экосферы.

Имеющиеся в настоящее время аналитические методы и приборы позволяют выявить локальные концентрации загрязняющих веществ, попадающих в окружающую среду, и предпринять необходимые меры для снижения их содержания, а в отдельных случаях и для полного их исключения. Последние достижения аналитической химии в полной мере позволяют решать важнейшие экологические проблемы современности острого характера, основываясь на четких представлениях практического использования химического знания как средства получения информации о химическом составе окружающего мира.

В системе мероприятий по охране биосферы одно из важных мест принадлежит аналитическому контролю, основная задача которого состоит в надежном определении содержания токсичных веществ, выявлении источников их поступления и оценке динамики их миграции в природной среде. Тенденция к накоплению загрязняющих веществ в объектах окружающей среды до опасных уровней может быть выявлена в ходе эколого-аналитического мониторинга, в основе которого лежит система определения концентраций загрязняющих веществ – экологически опасных факторов химической природы в объектах окружающей среды – система эколого-аналитического контроля.

Высокоэффективные методы контроля состояния объектов окружающей среды исключительно важны для

диагностики приоритетных суперэкоотоксикантов, особенно когда требуется повышенная точность и правильность определений. Сложность аналитической задачи, необходимость получения надежных и достоверных данных заставляет применять для их определения наиболее чувствительные и селективные методы современной аналитической химии, включая те, которые моделируют процессы в живой природе.

Важным фактором является выбор и реализация правильной концепции анализа и эффективных методов химико-аналитического исследования вещественного состава объектов, выбранный метод должен наиболее полно отвечать поставленной задаче. Принципиально важно, чтобы предел обнаружения загрязняющих веществ аналитическими методами был не ниже 0,5 ПДК. Кроме того, большие сложности в качественном обнаружении и количественном определении загрязняющих веществ могут быть связаны с многокомпонентностью объектов окружающей среды, – и этот фактор необходимо учитывать. Отдельную проблему представляют и метрологические аспекты определения суперэкоотоксикантов, особенно на уровне следовых количеств [1].

Используют наиболее эффективные и надежные методики, по-возможности экспрессные и высокопроизводительные, основанные на хроматографических методах, спектроскопии и электрохимии и охватывающие весь спектр загрязнений воздуха, вод, почв, донных отложений и растительности – от газов до твердых частиц и аэрозолей и т.д. Все используемые методики должны быть аттестованы и унифицированы.

В зависимости от класса анализируемого загрязняющего вещества в пробе, его агрегатного состояния и концентрации применяют различные аналитические методы контроля состояния объектов

окружающей среды (табл. 1 [1]).

Для решения многообразных задач привлекают не менее разнообразные методы, средства исследования и анализа объектов окружающей среды – от классических гравиметрических и титриметрических методов до атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных, масс-спектрометрических, хромато-масс-спектрометрических,

рентгеноспектральных и ядерно-физических, включая методы нейтронно-активационного анализа, анализа на заряженных частицах, автордиографии, использование синхротронного излучения и т.д. [1-10]. В связи с чрезвычайно большим количеством выполняемых анализов все большее значение приобретают автоматические и дистанционные методы анализа.

Таблица 1. Методы разделения и определения приоритетных суперэкоксикантов

Вещество	Метод*
Диоксины и диоксиноподобные соединения	ГХ/ТИД, ГХ/ЭЗД, ГХ/МС, ГХ/ИКФ КГХ/КГХ/МС ВЭЖХ, ВЭЖХ/МС ХМС ЖХ/КГХ/ЭЗД, ЖХ/КГХ/ТИД, ЖХ/КГХ/ПФД, ЖХ/КГХ/ХЛД, ЖХ/КГХ/АЭД, ТСХ/ГХ/ЭЗД, ТСХ/ГХ/ЭЛКД, ТСХ/КГХ/ЭЗД, ТСХ/КГХ/ТИД, ТСХ/КГХ/ПФД, ТСХ/КГХ/ХЛД, ТСХ/КГХ/АЭД
Пестициды	ГХ/ТИД, ГХ/ЭЗД, ГХ/МС, ГХ/ИКФ ГЖХ КГХ/МС/АЭД, КГХ/МС/ЭЗД ЖХ/ЭХД ВЭЖХ, ВЭЖХ/МС, ВЭЖХ/УФД (ДДМ) КЭ ТСХ, ТСХ/ГХ/ЭЗД, ТСХ/Х/ЭЛКД ХМС ИХА
Полициклические ароматические углеводороды	ГХ/ТИД, ГХ/ЭЗД, ГХ/МС, ГХ/ИКФ КГХ/МС ГЖХ ХМС ВЭЖХ/МС, ВЭЖХ/ФЛД, ВЭЖХ/УФД (ДДМ), ВЭЖХ/ФЛД/УФД (ДДМ) ИХА ТСХ, ТСХ/ГХ/ЭЗД, ТСХ/ГХ/ЭЛКД, ТСХ/КГХ/ЭЗД, ТСХ/КГХ/ТИД, ТСХ/КГХ/ПФД, ТСХ/КГХ/ХЛД, ТСХ/КГХ/АЭД
Летучие органические соединения	ГХ/ЭЗД, ГХ/ФИД, ГХ/ЭЛКД, ГХ/ИКФ ХМС КГХ ПФА
Микотоксины	ГХ МС ГХ/МС ВЭЖХ/УФД, ВЭЖХ/ФЛД, ВЭЖХ/МС ТСХ ИФА ИХА
Тяжелые металлы	ААС ЭТААС ИВА ИСП-АЭС ИСП-МС
Радионуклиды	ИСП-МС НАА Радиохимические методы Сцинтилляционные, полупроводниковые, газоионизационные детекторы (счетчик Гейгера – Мюллера)

* – Методы: ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия, ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография, ГХ – газовая хроматография, ГЖХ – газожидкостная хроматография, ЖХ – жидкостная хроматография, ИВА – инверсионная вольтамперометрия, ИКФ – ИК-Фурье спектроскопия, ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ИФА – иммуноферментный анализ, ИХА – иммунохимический анализ, КЭ –

капиллярный электрофорез, МС – масс-спектрометрия, НАА – нейтронно-активационный анализ, ПФА – парофазный анализ, ТСХ – тонкослойная хроматография, ХМС – хромато-масс-спектрометрия, ЭТАА – беспламенная атомно-абсорбционная спектроскопия.

Детекторы: АЭД – атомно-эмиссионный, ДДМ – детектор на диодной матрице, ПИД – пламенно-ионизационный, ПФД – пламенно-фотометрический, ТИД – термоионный, УФД – ультрафиолетовый, ФИД – фотоионизационный, ФЛД – флуоресцентный, ХЛД – хемилюминесцентный, ЭЗД – электрозахватный, ЭЛКД – электролитический кондуктометрический (детектор Холла) [1].

Спектроскопические методы анализа основаны на использовании взаимодействия атомов или молекул определяемых веществ с электромагнитным излучением широкого диапазона энергий. Важнейшими методами для экологического мониторинга, по всей видимости, являются нейтронно-активационный, рентгеноспектральный, атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный анализ, спектрофотометрический и флуориметрический методы, инфракрасная спектроскопия. Ценную информацию при анализе вод предоставляют электрохимические методы анализа – потенциометрия, полярографические и кулонометрические методы [1, 3, 4-8].

Исключительно мощное средство контроля загрязнения различных объектов окружающей среды – хроматографические методы, позволяющие анализировать сложные смеси [1, 3, 4-8].

Результаты аналитических определений

(лабораторный анализ) рассматривают в рамках эколого-аналитического мониторинга, – это дает информацию о загрязнении биосферы различными несвойственными природе загрязняющими веществами – ксенобиотиками. Химическая информация о качестве окружающей среды очень важна. Однако даже все аналитические методы не в состоянии охватить функциональное разнообразие загрязняющих веществ. Не дают они и прямой информации об их биологической опасности. Это задача биологических методов. Результаты наблюдений за изменениями состояния биосферы используют для оценок и прогноза. Актуальность и глобальность проблемы контроля качества окружающей среды предопределяет и высокую требовательность к правильности результатов химико-аналитического исследования природной среды [1, 3].



Рис. 1. Цели устойчивого развития

Исследование направлено на достижение Цели 13: Принятие срочных мер по борьбе с изменением климата и его последствиями.

Список литературы

1. Земятова С.В. Аналитическая химия и окружающая среда // уч. пособие, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010.
2. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа, 1994. 398 с.
3. Кузнецов В. В. Химические основы экологического мониторинга // Соревский образовательный журнал. 1999. № 1. С. 35 – 40.
4. Другов Ю. С. Экологическая аналитическая химия. М., 2000. 432 с.
5. Золотов Ю. А., Вершинин В. И. История и методология аналитической химии. М.: Издательский центр «Академия», 2007. 464 с.

6. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2003. Т. 1. 416 с, 2004. Т. 2. 288 с.
7. Основы аналитической химии. Методы химического анализа/ под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа, 2004. Кн. 2. 504 с.
8. Аналитическая химия. Проблемы и подходы/ под ред. Р. Кельнера. М.: Мир АСТ, 2004. Т. 1. 608с., Т. 2. 728 с.
9. Анализ объектов окружающей среды. Инструментальные методы/ под ред. Сониасси Р. М.: Мир, 1993. 80 с.
10. Успехи аналитической химии: к 75-летию академика Ю. А. Золотова/ отв. ред. Шпигун Л. К. М.: Наука, 2007. 391 с.

УДК 504.4.054

Кочнева А.А., Никитина М.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОБЕРЕЖЬЯ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ
ПОЛИМЕРНЫМИ ОТХОДАМИ

Кочнева Анастасия Андреевна, магистрант, ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», 163001, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, e-mail: kochneva.ana@gmail.com.

Никитина Мария Викторовна, к.х.н., ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», 163001, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, e-mail: m.nikitina@narfu.ru.

Реки подвергаются постоянному загрязнению мусором и способны транспортировать его в Мировой океан. Нами проведено исследование четырех участков на побережье реки Северная Двина, расположенных на значительном удалении с целью выявить масштабы, качественный и количественный состав отходов. Результаты показывают, что речной мусор в основном состоит из фрагментов стекла и полимерных материалов. Среди полимерного мусора чаще всего встречаются окурки, разнообразная продуктовая упаковка и предметы гигиены. В районе города Архангельск в значительном количестве были обнаружены промышленные отходы, представленные плавающей полимерной биозагрузкой.

Ключевые слова: пластик; мусор; отходы; Северная Двина; загрязнение.

RESEARCH OF WASTE PLASTIC POLLUTION ON THE NORTHERN DVINA RIVERBANK

Kochneva A.A.¹, Nikitina M.V.²

¹Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia.

²Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia.

Rivers are constantly polluted by litter. Waters are able to transport this pollution into the World ocean. We conducted a study of litter contamination of four sites on the coast of the Northern Dvina River, located at a considerable distance. The results show that river litter mainly consists of glass fragments and polymer materials. Among the polymer litter most often found cigarette butts, various food packaging and hygiene items. Near the city of Arkhangelsk, industrial waste was found in a significant amount. It is represented by floating polymer bio-loading.

Key words: plastic; litter; waste; Northern Dvina; pollution.

Введение

В настоящее время в водные экосистемы поступает огромное количество мусора, что оказывает на них негативное влияние [1,2]. При этом реки способны транспортировать это загрязнение в Мировой океан [3]. С другой стороны реки являются источником пресной воды, и их чистота ключевым образом влияет на благополучие населения. Загрязнение происходит путем естественного переноса и прямым сбросом отходов. Чтобы сделать выводы об источниках загрязнения рек, необходимо проводить исследования состава мусора. Это позволит эффективно сокращать поступление пластиковых компонентов в водные системы. [4]

Методика

В России не существует единой методики для мониторинга прибрежного мусора. Поэтому в исследовании мы придерживались методик Руководства по мониторингу морского мусора в европейских морях и Руководства по мониторингу морского мусора на пляжах в морях района Конвенции OSPAR [5,6].

Исследование было проведено в сентябре 2021 года на четырех участках побережья, расположенных от устья до истока Северной Двины на значительном отдалении: в районе города Архангельск, поселка Пянда (Виноградовский район Архангельской области), города Котлас (Архангельская область) и города Великий Устюг (Вологодская область). Участки соответствовали следующим критериям: открытый доступ к воде; длина вдоль линии воды - не

менее 100 метров, ширина - 20 метров или до первого естественного препятствия; имеется мусор, но нет несанкционированной свалки; на исследуемой территории не проводятся регулярные уборки.

Выбранные участки обмерялись. Далее на них собирався весь антропогенный мусор. Он разделялся на семь категорий: полимерные материалы, стекло и керамика, резина, обработанное дерево, текстиль, бумага и картон, прочее. Каждая из этих категорий делилась на подкатегории в соответствии с назначением. Число подкатегорий составило в общей сложности 87. После сортировки производился подсчет фрагментов (объектов и их частей) в каждой подкатегории.

Результаты

Со всех участков нами было собрано 3766 фрагментов массой 187 кг. Из них 49,8% составило стекло (98,3% фрагментов - бутылочное стекло), 39,9% пластик. Состав обнаруженных фрагментов представлен в таблице 1.

Среди полимерных фрагментов 22,14 % составляли отходы от курения (окурки, зажигалки, пластиковая упаковка), 15,96 % промышленные отходы, 15,82% мягкая продуктовая упаковка (от чипсов, сладостей, соусов и т.п.), 14,43 % пакеты, 7,11 % ПЭТ бутылки из-под напитков, 5,59 % предметы гигиены (влажные салфетки, ушные палочки, прокладки, тампоны), 5,39 % одноразовая посуда, 2,79 % пищевые контейнеры, 10,77 % прочее (фрагменты, которые входят в иные категории и встречались единично).

Таблица 1. Состав фрагментов, обнаруженных на берегах Северной Двины

Материал	Количество фрагментов, шт.
Полимерные материалы	1504
Резина	40
Одежда, текстиль	56
Бумага картон	155
Металл	129
Стекло, керамика	1877
Прочее	5
<i>Всего</i>	<i>3766</i>

Сигаретные фильтры состоят из синтетического ацетата целлюлозы, который разлагается до 10 лет. В состав табачных смол, оседающих на фильтре, входит более 3500 химикатов, многие из которых токсичны для рыб и канцерогенны для человека. Это ядовитые вещества, которые содержат в том числе алюминий, бром, хром, медь, железо, свинец, марганец, никель, стронций, титан, цинк, кадмий, ртуть, мышьяк. Они легко вымываются водой из медленно разлагающихся сигаретных фильтров и загрязняют почвенный покров, реки и водоемы. [7]

Промышленные отходы в виде пластинчатых цилиндров и их частей в форме «лепестков» и «бабочек» черного реже серого цвета были обнаружены только на участке в пределах города Архангельск. Они представлены полимерными элементами загрузки для биологической очистки сточных вод из полипропилена (также называется плавающая полимерная биозагрузка, рис. 1). В промышленных условиях на пластинках данных полимеров наращивается пленка из бактерий, которые биологическим способом очищают стоки. После использования полимерные элементы должны утилизироваться, однако в данном случае происходит их сброс в речную воду.



Рис.1 Обнаруженная плавающая полимерная биозагрузка.

Для сравнения результатов нами также было проведено исследование загрязнения пластиком 12 участков на западном и восточном берегу Двинской

губы Белого моря по схожей методике. Со всех участков нами был собран 4181 фрагмент массой 204 кг. Из них 93,2% составил пластик. Состав обнаруженных фрагментов представлен в таблице 2.

Таблица 2. Состав фрагментов, обнаруженных на побережье Белого моря

Материал	Количество фрагментов, шт.
Полимерные материалы	3895
Резина	14
Одежда, текстиль	39
Бумага картон	17
Металл	56
Стекло, керамика	158
Прочее	2
<i>Всего</i>	<i>4181</i>

По характеру обнаруженные полимерные фрагменты на участках побережья Белого моря составляли: 36,09 % промышленные отходы (в виде полимерных элементов загрузки для биологической очистки сточных вод разной степени истертости), 21,97 % ПЭТ-бутылки, 14,03 % пенопласт, 6,71 % отходы рыбной ловли, 4,05 % пищевые контейнеры, 3,92 % мягкая продуктовая упаковка, 2,56 % хозяйственные бутылки, флаконы и канистры, 10,67% прочее (фрагменты, которые входят в иные категории и встречались единично).

Выводы

Мусор на побережье Северной Двины, в отличие от побережья Белого моря, более разнообразен, представлен в основном стеклом, однако пластик также составляет его значительную долю (когда как отходы на морском побережье имеют преобладающий полимерный характер). Характер обнаруженных отходов на речном побережье свидетельствует о том, что большую часть мусора оставляют отдыхающие. Это может происходить по причинам низкой экологической культуры отдыхающих, отсутствия на местах отдыха инфраструктуры, редкой уборки прибрежных зон. Однако промышленные отходы, связанные с очистными сооружениями, также вносят существенный вклад в районе города Архангельск. Часть полимерных отходов, обладающих хорошей плавучестью, (полимерные элементы загрузки для биологической очистки сточных вод, ПЭТ-бутылки, пластиковая продуктовая упаковка) с речным стоком попадает в Белое море.

Авторы выражают благодарность общественному объединению Экологическое Движение 42 за помощь в проведении экспериментальной части исследования.

Список литературы

1. A. Bruge, C. Barreau, J. Carlot, H. Leni-Collin, P. Maison, Philippe, C. Moreno. Monitoring Litter Inputs from the Adour River (Southwest France) to the Marine Environment. [Электронный ресурс]: 2018. - Режим

доступа:

https://www.researchgate.net/publication/323726258_Monitoring_Litter_Inputs_from_the_Adour_River_Southwest_France_to_the_Marine_Environment (дата обращения 11.04.2022).

2. R. Thompson, Y. Olsen, R. Mitchell, A. Davis, S. Rowland, A. John, D.F. Mcgonigle, A. Russell. Lost at Sea: Where Is All the Plastic?. [Электронный ресурс]: 2004. - Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/8575062_Lost_at_Sea_Where_Is_All_the_Plastic (дата обращения 11.04.2022).

3. C. Schmidt, T. Krauth, S. Wagner. Export of Plastic Debris by Rivers into the Sea. [Электронный ресурс]: 2017. - Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/320334613_Export_of_Plastic_Debris_by_Rivers_into_the_Sea (дата обращения 11.04.2022).

4. T. van Emmerik, P. Vriend, C. Roebroek. An evaluation of the River-OSPAR method for quantifying macrolitter on Dutch riverbanks. [Электронный ресурс]: 2020. - Режим доступа:

https://www.researchgate.net/publication/341625980_An_evaluation_of_the_River-OSPAR_method_for_quantifying_macrolitter_on_Dutch_riverbanks (дата обращения 11.04.2022).

5. European Commission. Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas, A guidance document within the Common Implementation Strategy for the Marine Strategy Framework Directive [Электронный ресурс]: 2013. - Режим доступа: <https://mcc.jrc.ec.europa.eu/documents/201702074014.pdf>, свободный.

6. Guideline for Monitoring Marine Litter on the Beaches in the OSPAR Maritime Area [Электронный ресурс]: 2010. - Режим доступа: https://www.ospar.org/ospar-data/10-02e_beachlitter%20guideline_english%20only.pdf, свободный.

7. Кудрявцева О.В., Газизова Э.Р., Дубкова Е.М., Локтева К.Н. Курить или дышать? Оценка влияния табачной индустрии на экологическую ситуацию. [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://scires.elpub.ru/jour/article/viewFile/189/179>, свободный.

УДК 546.05

Лалин И.И., Пичугов Р.Д., Петров М.М., Пищаева К.В., Елхимов М.А., Пономарева Е.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЗОЛ СЖИГАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ

Лалин Илья Игоревич - Магистрант 1-го года обучения; lripowered@gmail.com

Пичугов Роман Дмитриевич - Кандидат физико-математических наук, старший преподаватель;

Петров Михаил Михайлович - Кандидат физико-математических наук, старший преподаватель;

Пищаева Ксения Витальевна - Аспирант 1-го года обучения;

Елхимов Михаил Алексеевич - Магистрант 2-го года обучения;

Пономарева Елена Александровна - Бакалавр 3-го года обучения;

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

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

Рост промышленного производства приводит к тому, что запасы богатых ванадием руд неизбежно сокращаются. В связи с этим возникает проблема поиска альтернативных источников соединений ванадия.

Ключевые слова: ванадий; цветные металлы; зола сжигания; устойчивое развитие; Цели устойчивого развития.

STUDY OF COMBUSTION ASH COMPOSITION AS A POTENTIAL RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF VANADIUM COMPOUNDS

Lapin I.I.¹, Pichugov R.D.¹, Petrov M.M.¹, Pischayeva K.V.¹, Elkhimov M.A., Ponomareva E.A.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The growth of industrial production leads to the fact that the reserves of vanadium-rich ores are inevitably decreasing. This raises the problem of finding alternative sources of vanadium compounds.

Keywords: vanadium, non-ferrous metals, combustion ash; sustainable development; Sustainable Development Goals.

Введение

Рост промышленного производства приводит к тому, что запасы богатых ванадием руд неизбежно сокращаются. В связи с этим встает проблема поиска альтернативных источников соединений ванадия. Наиболее перспективными источниками ванадия принято считать золы сжигания различных видов ископаемых топлив и, в частности, золы сжигания мазутного топлива [1-8] или каменных углей [9-11].

Авторами работы было сформулировано предположение, что еще одним альтернативным источником соединений ванадия могут стать отходы нефтедобычи и переработки нефти, а также продукты озоления частей растений, способных аккумулировать ванадий из почв [12].

В рамках проделанной работы был исследован состав зол сжигания бурового, нефтяного шлама и корней овсяницы красной с целью определения содержания в них, в том числе, ванадия и иных ценных металлов.

Экспериментальная часть

Определение состава зол производилось на базе центра коллективного пользования Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева на масс-спектрометре индуктивно-связанной плазмы ICP-MS XseriesII (Thermo Scientific Inc., США). Для этого, навеска зол растворялась в доведенной до кипения смеси концентрированных серной и азотной кислот. Полученный раствор подвергался ионизации с получением индуктивно-связанной плазмы. Результаты масс-спектропии полученной плазмы позволяют однозначно описать состав зол (таблица 1).

Таблица 1. Элементный состав зол.

Элемент	Содержание, мг/кг		
	зола корней овсяницы красной	зола нефтяного шлама	зола бурового шлама
Na	5100 ± 210	3440 ± 99	3843 ± 67
Mg	13400 ± 650	2760 ± 130	6693 ± 59
Al	250 ± 44	7000 ± 420	1550 ± 88
K	241000 ± 31000	2110 ± 56	5620 ± 670
Ca	12100 ± 2400	12200 ± 1200	77000 ± 13000
Ti	108 ± 13	53,3 ± 2,9	43,3 ± 3,6
V	1304 ± 98	21,11 ± 0,71	9,21 ± 0,60
Cr	<7	6,76 ± 0,93	9,66 ± 0,70
Mn	1240 ± 140	526 ± 27	182 ± 12
Fe	794 ± 81	5090 ± 350	2760 ± 370
Co	3,7 ± 1,5	4,11 ± 0,28	2,34 ± 0,36
Ni	15,9 ± 3,4	14,66 ± 0,62	6,95 ± 0,50
Cu	143 ± 56	18,2 ± 3,1	17,5 ± 5,0
Zn	687 ± 75	30,8 ± 4,1	154,06 ± 0,29
As	21,90 ± 0,77	3,4 ± 1,5	6,6 ± 1,4
Mo	13 ± 11	<0,5	1,13 ± 0,49
Ru	<2	<0,2	<0,3
Rh	<0,2	<0,02	<0,02
Pd	<1	<0,2	<0,2
Ag	0,69 ± 0,12	<0,06	0,127 ± 0,053
Sn	<4	<0,4	<0,5
Sb	<0,5	<0,05	0,71 ± 0,17

W	<2	<0,2	<0,3
Re	<0,1	<0,01	0,028 ± 0,012
Ir	<0,7	<0,07	<0,09
Pt	<2	<0,2	<0,2
Au	<6	<0,6	<0,8
Pb	<30	<3	15,7 ± 3,6
Bi	<0,3	<0,03	<0,04

Из данных таблицы 1 видно, что золы сжигания корней овсяницы красной, нефтяного шлама и бурового шлама содержат 0,13% , 0,002% и 0,0009% ванадия, соответственно.

Разработка технологии извлечения цветных металлов из данных зол соответствует задачам более полной и комплексной переработки подобных видов техногенного сырья.

Для оценки целесообразности и рентабельности технологии гидрометаллургической переработки такого бедного сырья с целью извлечения ценных компонентов будет необходимо исследование кинетики выщелачивания отдельных компонентов. В значительной степени извлечению также препятствует высокое содержание органических веществ – массовая доля углерода в данных золах может достигать 40%. В связи с этим требуется предварительное проведение высокотемпературного обжига с целью дожига органической составляющей и увеличения содержания ценных компонентов.

Помимо этого, выщелачиванию ценных металлов из данных зол будет препятствовать высокое содержание водорастворимых компонентов, а именно – солей калия, натрия, цинка, кальция, железа и иных. В связи с этим, также встает проблема разработки способов последующего обогащения ценными компонентами подвергнутых обжигу зол.

Заключение

Исследование направлено на достижение Цели 12: Обеспечение перехода к рациональным моделям потребления и производства (Рисунок 1).



Рисунок 1. Цели устойчивого развития

1. Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-3473.2022.1.3.

2. Определение состава зол выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования

им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009.

3. Коллектив авторов выражает благодарность кандидату технических наук, доценту кафедры промышленной экологии Е.Н. Кузину за ряд ценных предложений и замечаний.

Список литературы:

1. Navarro R. et al. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes //Waste Management. – 2007. – Vol. 27. – №. 3. – P. 425-438.
2. Rahimi G. et al. Ultrasound-assisted leaching of vanadium from fly ash using lemon juice organic acids //RSC Advances. – 2020. – Vol. 10. – №. 3. – P. 1685-1696.
3. Guibal E. et al. Vanadium extraction from fly ash—preliminary study of leaching, solvent extraction, and sorption on chitosan //Separation science and technology. – 2003. – Vol. 38. – №. 12-13. – P. 2881-2899.
4. Stas J., Dahdouh A., Al-Chayah O. Recovery of vanadium, nickel and molybdenum from fly ash of heavy oil-fired electrical power station //Periodica Polytechnica Chemical Engineering. – 2007. – Vol. 51. – №. 2. – P. 67-70.
5. Akita S., Maeda T., Takeuchi H. Recovery of vanadium and nickel in fly ash from heavy oil //Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology. – 1995. – Vol. 62. – №. 4. – P. 345-350.
6. Jung M., Mishra B. Vanadium recovery from oil fly ash by carbon removal and roast-leach process //JOM. – 2018. – Vol. 70. – №. 2. – P. 168-172.
7. ABU Z. et al. Selective Recovery Of Vanadium And Nickel From Heavy Oil Fly Ash //Isotope and Radiation Research. – 2010. – Vol. 42. – №. 3. – P. 659-668.
8. Kadhim M. J., Hafiz M. H., Abbas R. A. Optimization for leaching kinetics of vanadium pentoxide from thermal power plants fly ash using Taguchi approach //Dijlah Journal. – 2019. – Vol. 2. – №. 2.
9. Wang M. et al. A review of processing technologies for vanadium extraction from stone coal //Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 2020. – Vol. 129. – №. 3-4. – P. 290-298.
10. Chen X. Y. et al. Leaching vanadium by high concentration sulfuric acid from stone coal //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – Vol. 20. – P. 123-126.
11. Sahoo P. K. et al. Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: A sustainable approach for fly ash management //International Journal of Coal Science & Technology. – 2016. – Vol. 3. – №. 3. – P. 267-283.
12. Hai L. I. N. et al. Phytoaccumulation of heavy metals by terrestrial plants around vanadium smelters // 工程科学学报. – 2016. – Vol. 38. – №. 10. – P. 1410-1416.

УДК 502.2.05

Саратовцева Е.Е.

ВЫБОР ПЛОЩАДОК ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ОЦЕНКИ МИГРАЦИИ ВЕЩЕСТВ В ПРЕДЕЛАХ МАЛОГО ВОДОСБОРА

Саратовцева Елизавета Евгеньевна – магистр 1-го года обучения кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»; инженер Института глобального климата и экологии им. академика Ю.А. Израэля, erza2010@yandex.ru.

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

Россия, Москва, 107258, Глебовская улица, дом 20Б.

В статье приведены критерии для выбора площадок наблюдения за миграцией веществ в пределах малого водосбора. Представлено описание растительного покрова двух площадок наблюдения.

Ключевые слова: площадки наблюдения; малый водосбор; миграция веществ; заповедник

THE CHOICE OF PLOTS FOR ASSESSING THE MIGRATION OF SUBSTANCES WITHIN A SMALL CATCHMENT

Saratovtseva E.E.^{1, 2}

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

² Yu. A. Izrael Institute of Global Climate and Ecology, Moscow, Russia

The article provides criteria for choosing plots for monitoring the migration of substances within a small catchment. The description of vegetation cover of two observation plots is presented.

Key words: monitoring plots; small catchment; migration of substances; the nature reserve

Введение

В 20-ом веке антропогенное воздействие на окружающую среду (ОС): интенсивное освоение суши и океанов, изменение ландшафтов, истощение запасов ряда полезных ископаемых, естественного плодородия почв и лесных ресурсов, загрязнение природной среды отходами промышленного производства и сельского хозяйства приобрело повсеместный характер. Дальнейшее увеличение антропогенных нагрузок на ОС может представлять угрозу для ее устойчивости и ставит вопрос о сохранении морских экосистем и экосистем суши. В связи с этим, одной из актуальных задач, стоящих перед человечеством, является создание эффективной системы мониторинга состояния ОС, которая предоставляла бы информацию для принятия решений об ограничении уровня антропогенного воздействия для отдельных территорий [1].

Для качественной и количественной оценки воздействия различных загрязняющих веществ на экосистемы в международных программах мониторинга широко используется анализ миграции загрязняющих веществ в пределах водосбора. Несмотря на то, что на Европейской территории России действуют станции, ведущие наблюдения и измерения в соответствии с международными рекомендациями, анализ миграции загрязняющих веществ в пределах водосбора на них не проводится. На станциях осуществляется ряд подпрограмм, посвященных различным компонентам и объединенных использованием одних и тех же параметров и/или одними и теми же экополигонами [2].

Целью настоящей работы являлось размещение и геоботаническое описание пробной площадки для оценки миграции загрязняющих веществ в пределах

малого водосбора на территории Центральной России с использованием международных рекомендаций.

Выбор территории исследования

Согласно международным рекомендациям, площадка наблюдения должна располагаться на экополигоне с ограниченным землепользованием, с растительностью и почвенным покровом наиболее типичными для региона исследования, на удалении от крупных источников выбросов и сбросов загрязняющих веществ. В качестве площадки наблюдения для мониторинга следует выбирать лесной водосбор с поверхностным водотоком (ручьем или рекой). Площадка наблюдения должна находиться в непосредственной близости от станции мониторинга, предоставляющей информацию о метеопараметрах и концентрациях загрязняющих веществ в различных средах [3].

В соответствии с изложенными параметрами для заложения площадки наблюдения была выбрана территория Приокско-Тerrasного государственного природного биосферного заповедника (ПТЗ), занимающая правобережные террасы реки Оки. Заповедник находится в пределах лесной полосы (крайний юг таежной зоны, зоны хвойно-широколиственных и широколиственных лесов) и лесостепной зон. Растительность территории заповедника относится к хвойно-широколиственной полосе таежной зоны, с преобладанием зональных смешанных елово-широколиственных лесов, переходящих по окраинам небольших болот в еловые [3]. Согласно системе почвенно-географического районирования территория исследования находится в подзоне дерново-подзолистых почв южной тайги (Среднерусская провинция дерново-подзолистых среднегумусированных почв). Дерново-подзолистые почвы сформировались в пределах района главным образом под сосновыми, еловыми и

широколиственно-хвойными лесами. В результате сильного антропогенного воздействия в XV-XVI вв. была уничтожена большая часть коренной растительности – подтаежных сложных еловых лесов [4]. В настоящее время на территории преобладают различные восстановительные стадии коренных сообществ.

Современный растительный покров Заповедника представляет собой сочетание фитоценозов, относящихся к формациям сосновых (42.4% общей площади), березовых (33.5%), осиновых (10.2%), липовых (4.0%), еловых (3.2%), черноольховых (2.0%) и дубовых (0.4%) лесов; 2.1% площади Заповедника – это открытые сухие, умеренно увлажненные и сырые местообитания, занятые травянистой растительностью, включая участки степной растительности (долы); 0.6% территории занимают мезо- и олиготрофные болота.

Сосновые леса расположены преимущественно на нижних террасах заповедника, верхние занимают производные сообщества широколиственно-еловых и еловых лесов. Различные стадии восстановления бореальных лесов в наибольшей степени коррелируют с глубиной залегания грунтовых вод, а также с летними запасами влаги в почве, что связано с положением в мезорельефе, являющимся основным перераспределителем увлажненности [5].

На территории заповедника, располагается станция фоновый мониторинга Росгидромета «Данки», на которой ведутся метеорологические наблюдения и определение содержания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, осадках, поверхностных водах, растительности и почвах. Измерения содержания загрязняющих веществ в различных средах ведется с использованием методов Комплексного фонового мониторинга, Международной совместной программы мониторинга

и оценки дальних переносов атмосферных загрязняющих веществ в Европе и Международной совместной программы комплексного мониторинга воздействий загрязнения воздуха на экосистемы.

Описание площадок

В ходе обследования территории заповедника было выявлено, что на площади малого водосбора преобладает несколько типов растительности. Для получения достоверной информации о структуре растительного покрова малого водосбора и оценки миграции загрязняющих веществ возникла необходимость заложения нескольких площадок наблюдения. Были задолжены и описаны две площадки наблюдения, одна из них располагалась непосредственно на водораздельной поверхности, а вторая на поверхности нижней надпойменной террасы.

Классификация растительности площадок наблюдения проводилась с использованием доминантного эколого-ценотического подхода, согласно которому тип растительного сообщества определяли по доминанту древостоя и преобладающим эколого-ценотическим группам напочвенного покрова. Под напочвенным покровом понимали объединение травяно-кустарничкового и мохово-лишайникового ярусов растительности [6]. Описание проводилось с использованием нескольких определителей растений, характерных для исследуемой территории [7-9].

Первая площадка наблюдений (рисунок 1) была разбита на водораздельной поверхности во вторичных растительных сообществах, являющихся производными от еловых чернично-зеленомошных лесов с участием широколиственных пород (дуб, липа) и их спутников в травяно-кустарничковом ярусе.



Рис.1 Схема первой площадки наблюдения

На данной площадке наблюдения были выделены пробные площадки на мезовозвышении и мезопонижении, так как характерная растительность на водораздельной поверхности заповедника - производные сообщества бореальных и бореально-неморальных лесов меняется в различных положениях мезорельефа. Мезовозвышение занимает вторичное (бореальное) березово-сосново-еловое сообщество с дубом и липой чернично-вейниково-

моховой редкопокровное. В более увлажненном мезопонижении располагается осиново-еловый чернично-волосистоосоковый сообщество с сосной и березой (бореально-неморальное). Вторая площадка наблюдений (рисунок 2), с доминирующим для ПТЗ растительным покровом, расположена в нижней части склона долины реки Оки, на III надпойменной террасе, она характеризуется сосновым бруснично-зеленомошным растительным покровом.



Рис.2 Схема второй площадки наблюдения

Исследование выполнено частично в рамках темы НИОКТР АААА-А20-120013190049-4 «Развитие методов и технологий мониторинга загрязнения природной среды вследствие трансграничного переноса загрязняющих веществ (ЕЭК ООН: ЕМЕП, МСП КМ) и кислотных выпадений в Восточной Азии (ЕАНЕТ)»

Выражаю благодарность научному сотруднику Института глобального климата и экологии им. Академика Ю.А. Израэля, к.б.н. Безделовой Алле Петровне за помощь в проведении геоботанического описания площадок наблюдения.

Список литературы

1. Павлов, Н. И. Глобальные системы мониторинга окружающей среды и фоновый мониторинг / Н. И. Павлов, М. М. Кулеш // Вестник Дальневосточной государственной академии экономики и управления. – 2000. – № 4(16). – С. 66-75. – EDN ZCIBBH.
2. Руководство по комплексному мониторингу. Перевод с английского. – М., ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН», 2013.
3. Luangjame, J., Garivait, H., Sase, H., Yamashita, N., Ohta, S., Leong, C.P. & Takahashi, M. 2009. Recommendations for preparation of a guideline on the future catchment monitoring in the EANET participating countries. Second Meeting for the Task Force on Soil and Vegetation Monitoring of EANET.

4. Александрова В.Д., Грибова С.А., Исаченко Т.И., Непомилуева Н.И., Овеснов С.А., Паянская-Гвоздева И.И., Юрковская Т.К. Геоботаническое районирование Нечерноземья европейской части РФСР. Л. Наука. 1989. С. 64.

5. Коломыц Э.Г., Шарая Л.С., Сулова Н.А. Биосферный заповедник как объект регионального и глобального геосистемного мониторинга (на примере Приокско-Террасного заповедника) // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. Т. 25. № 1. 2016. С. 18-57.

6. Бобровский М.В., Ханина Л.Г., Шашков М.П., Иванова Н.В. Отчет о проведении геоботанического исследования Федерального государственного бюджетного учреждения «Приокско-террасный государственный природный биосферный заповедник им. М.А. Заблочно», 2015.

7. Определитель сосудистых растений центра европейской России / И.А. Губанов, К.В. Киселев, В.С. Новиков, В.Н. Тихомиров. 2-ое изд., дополн. и перераб. – М.: Аргус, 1995. – 560 с.; ил.

8. Шанцер И.А. Растения средней полосы Европейской России. Полевой атлас. М.: Товарищество научных изданий КМК. 2004. 423 с.: ил. 690.

9. Маевский П.Ф. Флора средней полосы европейской части России. 11-е изд. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2014. – 635 с., ил.

УДК 574.635

Харитонов А.Э., Федосеев А.Н.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОЧВ И ВОДОЁМОВ ОТ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Харитонов Александр Эдуардович – магистр 2-го года обучения кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»; serdiner2016@yandex.ru

Федосеев Андрей Николаевич – ассистент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен эксперимент по применению фитозвлечения на примере модельной почвы с территории заброшенной промплощадки «Усолекхимпром», а также влияние различных добавок-активаторов роста на степень поглощения ртути растениями.

Ключевые слова: фиторемедиация; демеркуризация; загрязнение почвы; ртутное загрязнение, устойчивое развитие

THE USE OF PHYTOREMEDIATION FOR CLEANING SOILS AND RESERVOIRS FROM HEAVY METALS

Kharitonov A.E., Fedoseev A.N.

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

The article discusses an experiment on the use of phytoextraction on the example of model soil from the territory of an abandoned industrial site "Usolekhiprom", as well as the effect of various growth activator additives on the degree of mercury absorption by plants.

Key words: phytoremediation; demercurization; soil pollution; mercury pollution, Sustainable Development

Введение

Растущая урбанизация и индустриализация являются причиной загрязнения почвы тяжелыми металлами в результате естественных или антропогенных причин (таких, как добыча полезных ископаемых, выплавка, военные действия и военная подготовка, электронная промышленность, потребление ископаемого топлива, утилизация отходов, использование агрохимикатов и орошение) и представляет собой экологическую опасность. В целях экологической безопасности высокая концентрация тяжелых металлов в почве должна быть удалена.

Были выделены различные методы восстановления для очистки или восстановления почв, загрязненных тяжелыми металлами, такими как физические, химические или биологические. Фиторемедиация - это относительно новый подход к борьбе с загрязняющими веществами окружающей среды. Она представляет собой использование растений для поглощения опасной концентрации химических элементов путем аккумуляции в своих органах.

Концентрация в почвенном растворе тяжелых металлов, извлекаемых водной вытяжкой, характеризует наиболее активную часть их соединений. Это самая агрессивная и динамичная фракция тяжелых металлов, характеризующая степень подвижности элементов в почве. Высокое содержание воднорастворимых форм ТМ может приводить не только к загрязнению растительной продукции, но и к резкому снижению урожая вплоть до его гибели. При очень высоком содержании в почве водно-растворимой формы тяжелого металла, она становится самостоятельным фактором,

определяющим величину урожая и степень его загрязненности.

Кислотная вытяжка использовалась для определения содержания в почве нерастворимых в воде и солевом растворе ртути, которая могут находиться в почве в разных формах и переходит в растворимые формы только в сильнокислой среде.

Валовое содержание тяжелых металлов до настоящего времени остается одним из основных показателей химического состава почв, а также является отправной точкой для определения степени ее загрязнения, как для сравнения с фоновыми уровнями содержания элементов или ПДК, так и для определения доли каких-либо форм соединений металлов.

В качестве объекта исследования взята территория Усолья-Сибирского, где после банкротства химического предприятия «Усолекхимпром», покидая рабочие места, завод оставили «как есть»: цистерны с отходами наивысшего класса опасности, ртутные хранилища, огромные запасы опасных реагентов. В результате коррозии цистерн с отходами произошла крупная утечка ядовитых веществ, в частности, отходов ртутьсодержащих химикатов в окружающую среду, повлекшая за собой экологическую катастрофу регионального масштаба. А также расположение производства близ р. Ангары способствовало миграции ртути в водную среду, накоплению её в донных отложениях и гидробионта [1].

Экспериментальная часть

В рамках исследования были проведены серии экспериментов по созданию искусственной экосистемы фиторемедирующих растений для очистки местности от тяжелых металлов. Перед

процедурой выявления наиболее биоаккумулирующих растений при использовании их в фиторемедиации был проведен анализ почв, принесенных с местности, где произошла утечка ртутных цистерн на территории Усоля-Сибирского. Образцы П1-П20, загрязненной ртутью почвы были отобраны из 20 точек на территории заброшенного «Усоляхимпром» на различном расстоянии в радиусе 0,5–3 км от техногенного источника ртути (ЦРЭ) методом конверта на участках площадью 10×10 м на корнеобитаемую глубину 0–15 см из пахотного горизонта. Все образцы почвенного субстрата были взяты 25.04.2021 года.

Результат проведения химического анализа почвы на содержание тяжелых металлов проводилась на атомно-абсорбционном спектрометре с пламенной атомизацией «КВАНТ-

2МТ». Оценка ртутного загрязнения почв и почвогрунтов промплощадки «Усоляхимпром» показала стабильно высокие концентрации ртути, доходящие до максимальных значений в районе разрушенного цеха ртутного электролиза, а также в шламохранилища (таблица 1). Пробоподготовка почвы для анализа была произведена кислотной вытяжкой.

В качестве эталонных данных мы имеем результаты химического анализа почвы на валовое содержание ртути. Метод селективного химического извлечения показывают наличие форм ртути с различной степенью связанности, а значит и различной миграционной способностью, что позволяет более объективно оценивать опасность загрязнения и выбирать эффективные методы его ликвидации.

Таблица 1 «Валовое содержание ртути в образцах загрязненного грунта, отобранных с территории бывшего комбината ООО «Усоляхимпром»

Номер пробы	C _{Hg} , мг/кг	Превышение ПДК	Номер пробы	C _{Hg} , мг/кг	Превышение ПДК
1	1,8	0,88	11	49,1	23,36
2	2,0	0,95	12	74,5	35,47
3	27,6	13,16	13	25,3	12,04
4	2,8	1,35	14	47,8	22,76
5	1,6	0,78	15	2,0	0,93
6	1,0	0,46	16	4,5	2,13
7	1,6	0,78	17	2,5	1,18
8	1,1	0,51	18	2,6	1,25
9	1,2	0,56	18	5,6	2,66
10	1,13	0,54	20	220,0	104,76

Также в ходе данного исследования был проведен вегетационный эксперимент на стресс-тест растений горчицы белой (*Sinapis alba L.*) - вид однолетних травянистых растений рода Горчица (*Sinapis*) семейства Капустные (*Brassicaceae*) на завышенное значение ртути (5ПДК Hg). Несмотря на добавку ртути, развитие растений не останавливается, наоборот, рост растений ускорился (рис. 1).

Внешне все побеги сохраняли удовлетворительное состояние на всем протяжении вегетационного цикла, и только у некоторых листьев было замечено пожелтение и признаки хлороза.

Значительное снижение биометрических показателей у растений, выращенных при использовании МЕВТА, на фоне остальных групп напрямую может быть связано с экспериментальной дозой реагента (10 мМ/kg DW), которая оказалась высокой для культуры *Sinapis alba L.* и привела к торможению ростовых процессов.

Тем самым эксперимент доказал, что высшие растения, резистентные к высоким показателям загрязненности имеет весомые преимущества для использования их для очистки загрязненной почвы от солей тяжелых металлов.

Основной задачей проводимых работ является гарантированное снижение риска негативных воздействий на человека и окружающую среду от ртутного загрязнения почв территории округа г. Усоля-Сибирское.

Мероприятия по ремедиации загрязненных ртутью почв территории округа г. Усоля-Сибирское основана на данном подходе:

Для загрязненных почв (до 10 ПДК)

- анализ территории загрязнения, с целью выявления участков с высоким уровнем загрязнения;
- химический анализ компонентного состава загрязнителей;
- подборка оптимальных химических элементов-стабилизаторов загрязнителей в лабораторных условиях (тип, концентрация, количество);
- проливка загрязненных участков подобранными стабилизаторами с использованием техники;
- обработка почв гуматами;
- внесение в почву гуминовых производных;
- фитостабилизация в почве – в ризосфере [2].

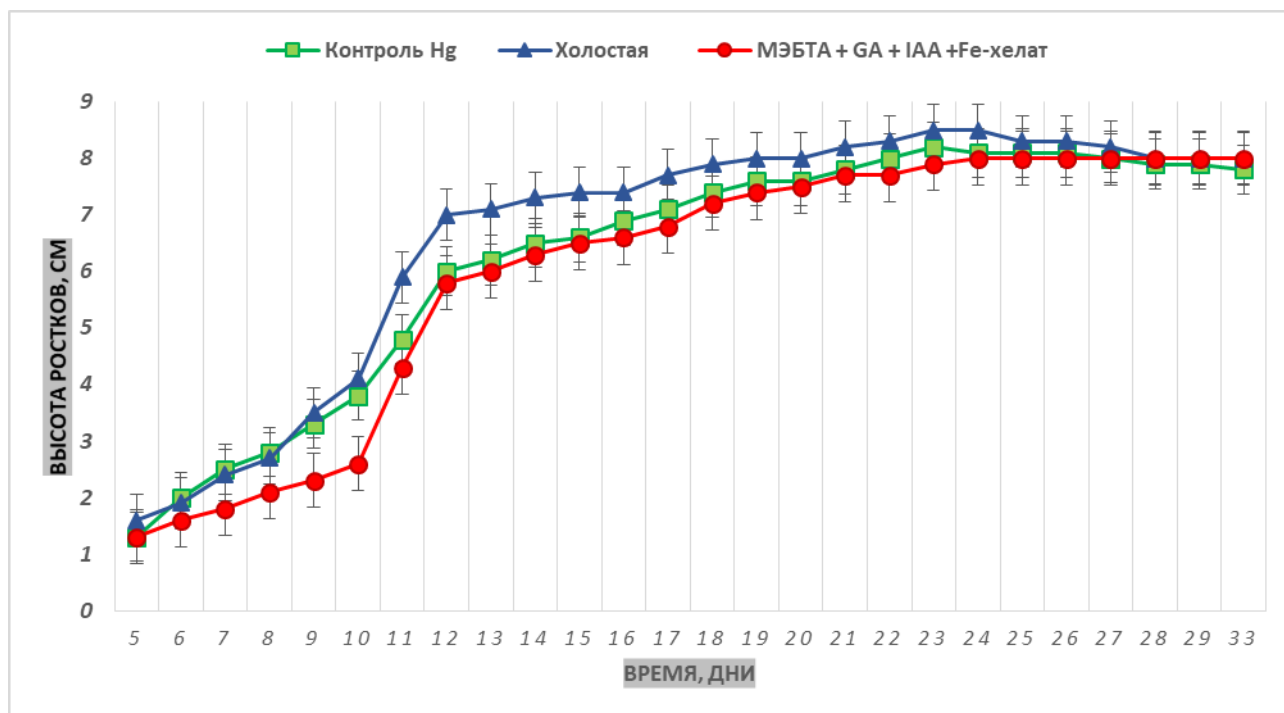


Рис. 1 «График зависимости роста горчицы белой от времени при загрязнении почвы ртутью в 5 ПДК».

Заключение

Применение экологически безопасных, энергоэффективных способов ремедиации почв загрязненной территории обеспечат решение экологических проблем реки Ангара, и окажут влияние на создание положительного имиджа г. Усолье-Сибирское в части сохранения экосистем. Предлагаемая к реализации концепция позволит объединить наилучшие отечественные практики. Как следствие, позволит сделать весь процесс по ремедиации почв - безопасным, надежным и экологичным.

Основную опасность на данный момент для поверхностных водных объектов территории «Усольхимпром» представляет миграция загрязняющих веществ с грунтовыми водами и поверхностным стоком с территории промышленной зоны.

Представленная работа связана с достижением 6 цели устойчивого развития: чистая вода и санитария.

Обеспечение наличия и рационального использования водных ресурсов и санитарии для всех [3].

Список литературы

1. Сибирский Чернобыль. Как крупнейшее химпроизводство за Уралом превратилось в центр экологической катастрофы. сайт. – URL: <https://baza.io/posts/2713e022-ebd1-48fd-a148-44c5b160bbe4> (дата обращения 25.04.2022).
2. Makarova A.S., Yarovaya O.V., Fedoseev A.N., Yakubovich L.M. Development of a technology for immobilizing mercury in solid mercury-containing wastes // Cleaner Engineering and Technology. 2020. Article No. 100030. doi: 10.1016/j.clet.2020.100030.
3. Чистая вода и санитария. сайт. – URL: <http://sdg.openshkola.org/goal6> (дата обращения 11.05.2022).

УДК 550.42

Наконечная А.С., Дубинина Е.О.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА ВОД В ЖЕЛОБЕ СВЯТОЙ АННЫ

Наконечная Алина Сергеевна – студентка 3 курса бакалавриата института химии и проблем устойчивого развития; alya_nakonechnaya@mail.ru.

Дубинина Елена Олеговна – доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН; Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Россия, Москва, 119017, Старомонетный переулок, дом 35.

В статье рассмотрены методы изотопной геохимии кислорода и водорода, примененные для изучения морских вод в зоне глубоководного желоба Святой Анны, который соединяет Баренцево и Карское моря. Показано, что для вод в зоне желоба Святой Анны поведение изотопных параметров ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) и солёности определяется интенсивностью континентального стока, а также формированием и таянием льдов.

Ключевые слова: изотопы кислорода и водорода, солёность, желоб Святой Анны, Арктика

ISOTOPIC COMPOSITION OF OXYGEN AND HYDROGEN OF SEA WATER IN THE SAINT ANNA TROUGH

Nakonechnaya A.S.¹, Dubinina E.O.²

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

² Institute of geology of ore deposits, petrography, mineralogy and geochemistry RAS, Moscow, Russian Federation

The article discusses the study of the waters of the deep-water Saint Anna Trough using the methods of oxygen and hydrogen isotope geochemistry. It is shown that the behavior of isotopic parameters ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) and salinity is determined by the intensity of continental flow, as well as ice formation and melting for waters in the Saint Anna Trough.

Keywords: oxygen isotopes, hydrogen isotopes, salinity, the Saint Anna Trough, Arctic Ocean

Введение

Арктика является одним из важнейших регионов для изучения механизмов формирования и путей распространения водных масс. Желоб Святой Анны, соединяющий Баренцево и Карское моря, проводит речной сток в Северный Ледовитый океан, поэтому изучения распределения компонентов речного стока в данном регионе очень важно.

Данная работа посвящена изучению морских вод в зоне глубоководного желоба Святой Анны с помощью методов изотопной геохимии кислорода и водорода, которая позволяет решать генетические задачи в гидрологии морских бассейнов на высоком доказательном уровне [1].

Развитие современных методов изотопной геохимии позволяет использовать природные трассеры, такие как изотопный состав водорода и кислорода, в изучении динамики морских водных масс. Наиболее информативными изотопные методы становятся при совместном их применении с традиционно используемыми гидрофизическими параметрами, прежде всего солёностью [2].

Целью работы является изучение процессов, протекающих в морских водах в зоне глубоководных желобов, на примере глубоководного желоба Святой Анны, расположенного на севере Карского моря. Этот район мало изучен в связи с труднодоступностью и сложной ледовой обстановкой. Однако он крайне важен, поскольку в желобе происходит взаимодействие вод разного происхождения – непосредственно шельфовых вод

Карского моря, вод Арктического бассейна и трансформированных баренцевоморских атлантических вод. Кроме того, желоб Святой Анны является проводником атлантических вод, поступающих в Северный Ледовитый океан, поток которых в последнее время постоянно возрастает. Изучение изотопного состава кислорода и водорода вод в желобе Св. Анны ранее практически не проводилось, хотя данные исследования имеют ключевое значение в изучении процессов, связанных с изменением климата и сокращением ледяного покрова Арктического океана.

Работа направлена на достижение одной из 17 Целей в области устойчивого развития, а именно - Цель 14: Сохранение и рациональное использование океанов, морей и морских ресурсов в интересах устойчивого развития.

Экспериментальная часть

Изотопный состав кислорода и водорода был изучен в образцах вод Карского моря, отобранных в 63-м (2015 г.) и 66-м (2016 г.) арктических рейсах НИС «Академик Мстислав Келдыш». Схема расположения изученных станций приведена на рис. 1. Для каждой станции изучался вертикальный профиль распределения температуры, солёности и величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD .

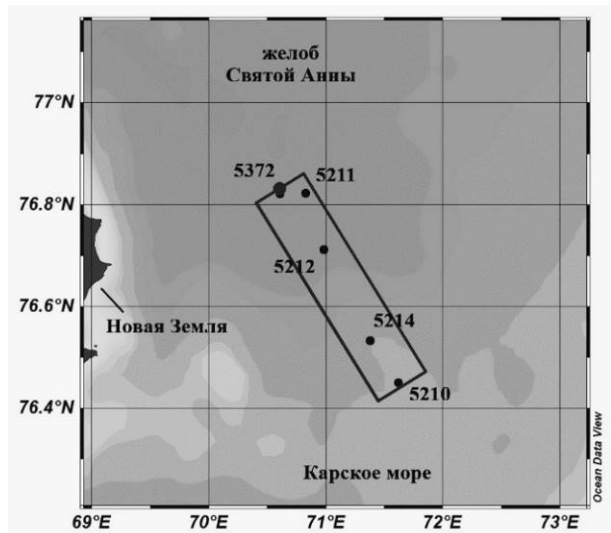


Рис. 1. Расположение станций в 63-м и 66-м рейсах НИС «Академик Мстислав Келдыш»

Изотопный анализ кислорода проведен на приборном комплексе DELTA V+ (Thermo, Германия) с использованием опции GasBench II в режиме постоянного потока гелия. Изотопный анализ водорода проведен методом разложения на горячем хrome (опция H/Device) и измерением в режиме двойного напуска на масс-спектретре DELTAplus (Thermo, Германия). Точность определения величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD данными методами составляет ± 0.05 и $\pm 0.3\text{‰}$ соответственно [2].

Для вод изученных станций наблюдается тенденция к падению температуры с возрастанием солености, за исключением вод станций 5211 и 5214. В данных двух станциях наблюдаются отклонения от линейной зависимости T-S. Остальные воды имеют практически идентичную зависимость T-S, что указывает на двухкомпонентное смешение речных и морских вод с удалением от устья реки.

Для вод всех изученных станций наблюдается схожая динамика распределения величин δD , которые возрастают с увеличением глубины (рис. 2). Аналогично ведут себя величины $\delta^{18}\text{O}$ и соленость (рис. 3, 4). Все эти величины ($\delta^{18}\text{O}$, δD , S) ведут себя одинаково, так как все они являются консервативными параметрами. В поверхностном слое (глубина 0-4 м) соленость вод снижена, до $S \approx 20,72$ и $29,47$ е.п.с. на станции 5210, до $S \approx 25,70$ е.п.с. на станции 5211 и до $S \approx 19,54$ е.п.с. на станции 5214 по сравнению со средней соленостью атлантических вод, циркулирующих в Баренцевом море ($S = 34,90$ е.п.с. [3]). Снижение солености обусловлено двухкомпонентным смешением модифицированных атлантических вод, поступающих из Баренцева моря, с эстуарными водами Енисея и Оби [4]. В данных поверхностных водах наблюдаются наиболее также низкие величины $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Так, на станции 5210, расположенной ближе всего к устью Оби, они составляют $\delta^{18}\text{O} = -6,30\text{‰}$ и $\delta\text{D} = -47,58\text{‰}$, а на максимальном удалении – на станции 5372 эти величины повышаются до $0,24\text{‰}$ и $0,36\text{‰}$ соответственно.

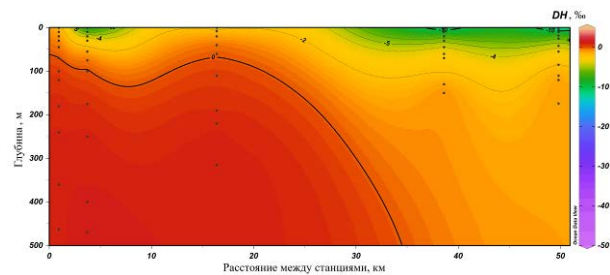


Рис. 2. Связь изотопного состава водорода с глубиной

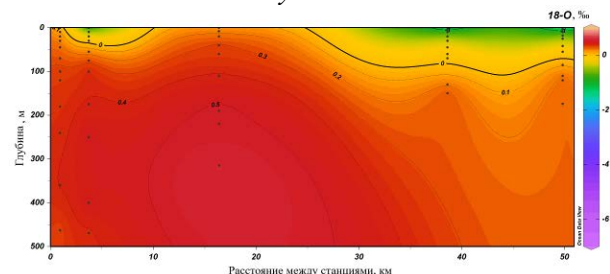


Рис. 3. Связь изотопного состава кислорода с глубиной

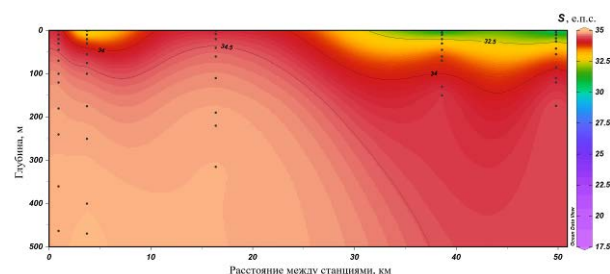


Рис. 4. Связь солености вод с глубиной

Соленость на больших глубинах приближается к солености атлантических вод и достигает ее на станциях 5211 (глубина 250-496 м), 5212 (глубина 190-315 м) и 5372 (глубина 100-463 м). Изотопные характеристики воды ведут себя аналогично солености. На глубинах от 10 до 20 м отмечается увеличение солености и значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD . На станции 5372 на глубине около 20 м величины $\delta^{18}\text{O}$ и δD составляют $0,30\text{‰}$ и $0,36\text{‰}$ соответственно при $S \approx 34,62$ е.п.с. Для станций 5211 и 5212 изменения солености и величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD с глубиной менее выражены.

В водах пяти изученных станций наблюдается увеличение величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD с увеличением солености, что обычно говорит об опреснении морских вод. Однако, наблюдается нарушение линейной зависимости между этими параметрами, присущее двухкомпонентному смешению (рис. 5, 6), то есть поведение величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD относительно солености не является полностью консервативным. Наблюдаемое искажение связи изотопного состава вод с соленостью вызвано процессами формирования и таяния льда.

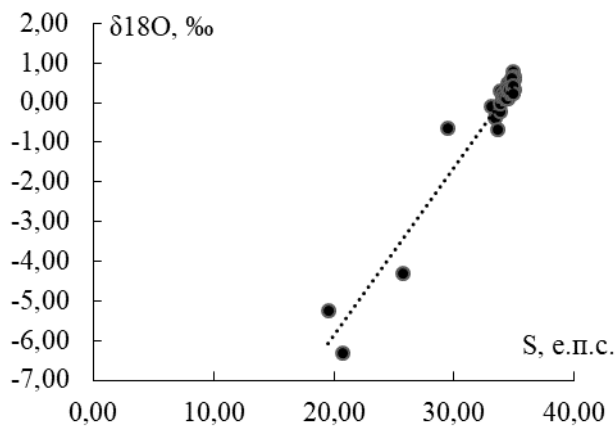


Рис. 5. Связь изотопного состава кислорода с соленостью

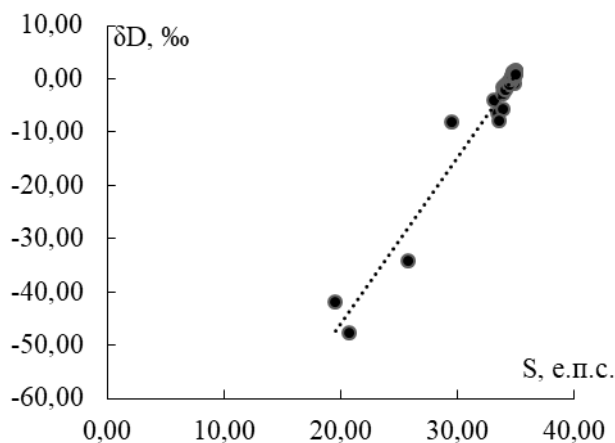


Рис. 6. Связь изотопного состава водорода с соленостью

Заключение

Полученные данные для морских вод в зоне глубоководного желоба Святой Анны показывают,

что, они являются продуктом двухкомпонентного смешения модифицированных атлантических вод, поступающих из Баренцева моря, с эстуарными водами Оби.

Опресненный слой поверхностных вод отличается резкими вертикальными градиентами солености и изотопных параметров и неравномерно распределен в пространстве. В основном мощность опресненного слоя составляет первые 0-4 м, а к 20 м, как правило, происходит его полное выклинивание.

Наблюдаемые искажения линейной связи изотопного состава вод с соленостью, по-видимому, вызваны процессами формирования и таяния льда.

Список литературы

1. Е. О. Дубинина, С. А. Коссова, А. Ю. Мирошников, Р. В. Фяйзуллина. Изотопные (δD , $\delta^{18}O$) параметры и источники опресненных вод Карского моря. // *Океанология*. – 2017. – Т. 57, № 1. – С. 38-48.
2. Е. О. Дубинина, А. Ю. Мирошников, С. А. Коссова, С. А. Щука. Модификация опресненных вод на шельфе моря Лаптевых: связь изотопных параметров и солености. // *Геохимия*. – 2019. – Т. 64, № 1. – С. 3-19.
3. Дубинина Е. О., Коссова С. А., Мирошников А. Ю., Кокрятская Н. М. Изотопная (δD , $\delta^{18}O$) систематика вод морей арктического сектора России. *Геохимия*, 2017, № 11, с. 1041-1052.
4. Е. О. Дубинина, С. А. Коссова, А. Ю. Мирошников. Источники и механизмы опреснения морских вод в заливах Цивольки и Седова (Новая Земля) по изотопным (δD , $\delta^{18}O$) данным. // *Океанология*. – 2019. – Т. 59, № 6. – С. 928-938.

Секция:

**Зелёная химия для устойчивого развития: от
фундаментальных принципов к новым материалам**

УДК 66.095.26

Андриянова Д.В., Паскал Е.П., Кривобородов Е.Г., Межуев Я.О.

СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИМЕТИЛФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Андриянова Дарья Владимировна – студент 3-го года обучения кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»; dasha.andriyanova2001@yandex.ru

Паскал Екатерина Павловна – магистр 2-го года обучения кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»; kate.nibbler@gmail.com

Кривобородов Ефрем Георгиевич – кандидат химических наук, доцент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»; vv1992@yandex.ru

Межуев Ярослав Олегович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биоматериалов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены гетероциклы, содержащие серу в форме гетероатома, - один из важнейших классов гетероциклических соединений, широко используемых в области медицинской химии и других областях химической науки. В данной работе сделано предположение о возможности использования продукта реакции диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементарной серой в качестве тионирующего агента на примере системы бензальдегид-морфолин-диметилфосфат 1,3-диметилимидазолий-элементарная сера.

Ключевые слова: гетероциклы, элементная сера, тионирование, серосодержащие органические соединения, ионные жидкости

SYNTHESIS OF SULFUR-CONTAINING HETEROCYCLIC STRUCTURES USING DIMETHYLPHOSPHATE-CONTAINING IONIC LIQUIDS

Andriyanova D.V., Pascal E.P., Krivoborodov E.G., Mezhev Y.O.

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

The article discusses heterocycles containing sulfur in the form of a heteroatom are one of the most important classes of heterocyclic compounds that are widely used in the field of medical chemistry and other areas of chemical science. In this paper, an assumption is made about the possibility of using the reaction product of dimethylphosphate-containing ionic liquids with elemental sulfur as a thionating agent on the example of the benzaldehyde-morpholine-dimethylphosphate 1,3-dimethylimidazolium-elemental sulfur system.

Key words: heterocycles, elemental sulfur, thionation, sulfur-containing organic compounds, ionic liquids

Введение

На сегодняшний день использование гетероциклических соединений является очень распространенной практикой при синтезе многих фармацевтических препаратов. Чаще всего гетероциклические системы используются на первых стадиях синтеза определенных фармпрепаратов, по сути являясь их основными конструкционными соединениями [1].

Особым спросом в области создания лекарственных средств пользуются серосодержащие гетероциклы такие как тиазины (производство нестероидных противовоспалительных препаратов), тиазолы (синтез антибиотиков), бензотиадиазины (синтез вазодилаторов), тиазепины (создание атипичных нейролептиков), тиофены (синтез антибиотиков, глистогонных средств) и др. [2].

Создание новых лекарственных препаратов на основе гетероциклических серосодержащих компонентов является довольно распространённым направлением в медицинской химии. Это обстоятельство обуславливает актуальность поиска путей модернизации технологий создания серосодержащих гетероциклов в настоящее время. Известно, что вследствие постоянно интенсифицирующихся темпов роста добычи каустобиолитов (в первую очередь природного газа и

нефти) насущной экологической проблемой является возникновение серных отвалов в различных регионах мира [3]. В силу данных причин предложения на рынке серы уже давно превышают спрос, что, в свою очередь, обуславливает коммерческую доступность такого сырья как элементная сера. Поэтому разработка эффективных методов синтеза серосодержащих гетероциклических соединений из простых и легкодоступных субстратов в мягких условиях, без подвода дополнительной энергии крайне желательна. Хорошо известно, что элементная сера нетоксична, коммерчески доступна, и вовлечение её в технологические процессы сейчас является актуальной задачей химической технологии, вследствие чего она является идеальным источником серы (как элемента) для создания связей углерод-серы в искомым элементарно-органических структурах на основе гетероциклов для нужд фармацевтической индустрии.

На кафедре ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» уже много лет ведутся исследования по вовлечению элементной серы в различные химико-технологические процессы. Недавно было установлено, что взаимодействие диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементной серой ведёт к раскрытию серного кольца

и переводу серы в реакционную форму [4–6]. Причём при сохранении катионной части в данном процессе образуется (фосфонокси-)олигосульфанид-анион (схема 1), обладающий выраженными нуклеофильными свойствами, что уже было продемонстрировано в ряде предыдущих работ по полимеризации электронодефицитных мономеров на примере формальдегида [7], этилцианоакрилата [8], акриламида [9], N-винилпирролидона [10]. Данное обстоятельство позволяет выдвинуть предположение о том, что реакция

диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементарной серой, вероятно, может быть использована как первая стадия синтеза серосодержащих органических соединений, например, гетероциклов по классическим элементоорганическим реакциям Вильгеродта-Киндлера (схема 2), Гевальда (схема 3) и Азингера (схема 4), а также в синтезе тиофенов по Паалю-Кнорру в качестве тионирующего агента вместо реагента Лавессона.

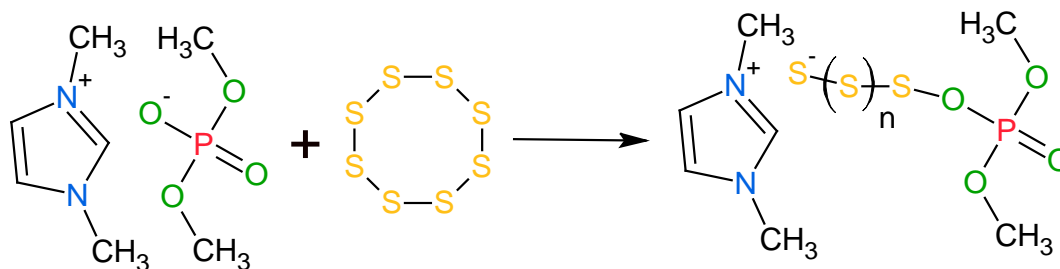


Схема 1. Реакция диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой.

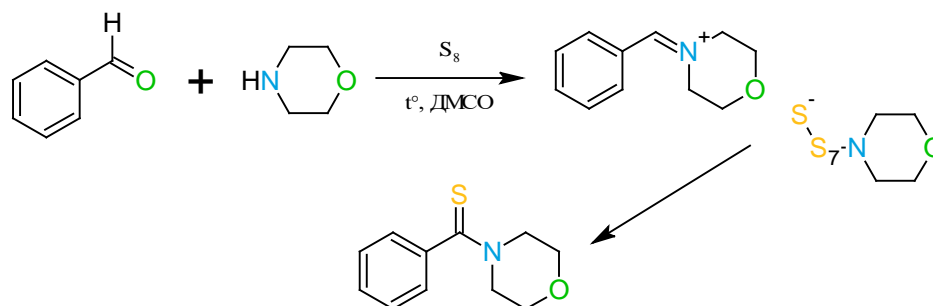


Схема 2. Синтез фенил(морфолино)метантиона по реакции Вильгеродта-Киндлера.

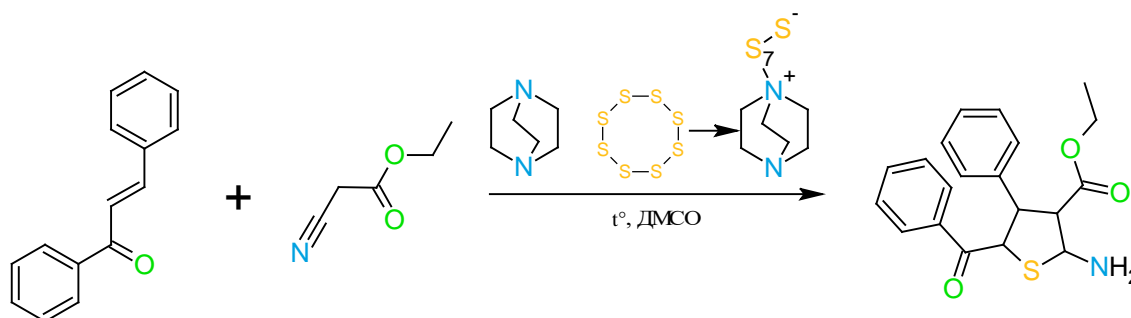


Схема 3. Синтез этил 2-амино-5-бензоил-4-фенилтетрагидроизоинден-3-карбоксилата по реакции Гевальда с использованием триэтилендиамина.

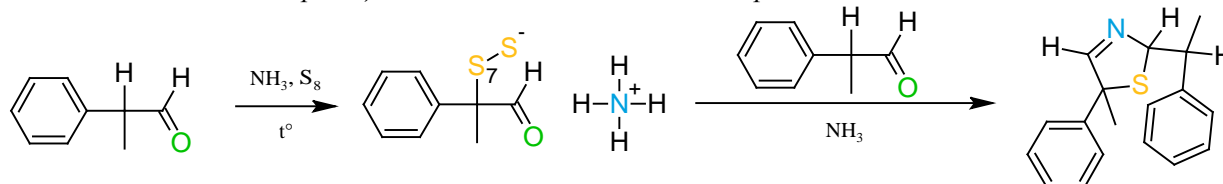


Схема 4. Синтез 5-метил-5-фенил-2-(1-фенилэтил)-2,5-дигидро-1,3-тиазола по реакции Азингера.

Стадия с участием серы в механизмах некоторых из приведенных реакций до сих пор является предметом дискуссий, однако, сопряжена с образованием анионных серосодержащих интермедиатов [11–13], что свидетельствует в пользу возможности использования в этих процессах

предложенной реакционной системы, содержащей (фосфонокси-)олигосульфанид-анион.

Экспериментальная часть

В данной работе впервые было проведено исследование поведения системы бензальдегид – морфолин – диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия – элементарная сера в среде хлороформа.

Для синтеза растворяли 0,25 мл морфолина и 0,3 мл бенzalдегида в хлороформе. Раствор имел желтоватый цвет. В качестве тионирующего агента использовали систему на основе диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой. Для этого растворяли навеску элементарной серы массой 0,175 г в 10 мл бензола в колбе с магнитной мешалкой. После полного растворения серы добавляли в раствор 0,3 мл ионной жидкости. Далее оставляли систему при постоянном интенсивном перемешивании на 30 минут, после чего продукт реакции, протекающей по схеме 1, отстаивали и выделяли с помощью делительной воронки.

После смешения бенzalдегида и морфолина в хлороформе на магнитной мешалке в течение 10 минут к системе добавляли (фосфоноокси-)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия. Раствор помутнел и приобрел красно-коричневую окраску.

Далее реакционная смесь перемешивалась в течение 8 часов. Полученный продукт идентифицировали методом ЯМР спектроскопии на ядрах H^1 и C^{13} в различных режимах.

По результатам ^{13}C ЯМР-спектроскопии продукта вышеописанной четырёхкомпонентной реакции можно выдвинуть предположение о механизме её протекания, приведенного на схеме 5.

В пользу выдвинутой гипотезы свидетельствует наличие в ^{13}C ЯМР спектре (без развязки от протонов) конечного раствора (рис. 1) сигнала дублетной структуры в области 85 мд, характерного для атома углерода функциональной группы R1-HCS-R2, а также отсутствие сигналов в области слабого поля, более 190 мд, характерных для карбонильной группы, что указывает на значительную степень конверсии исходного бенzalдегида.

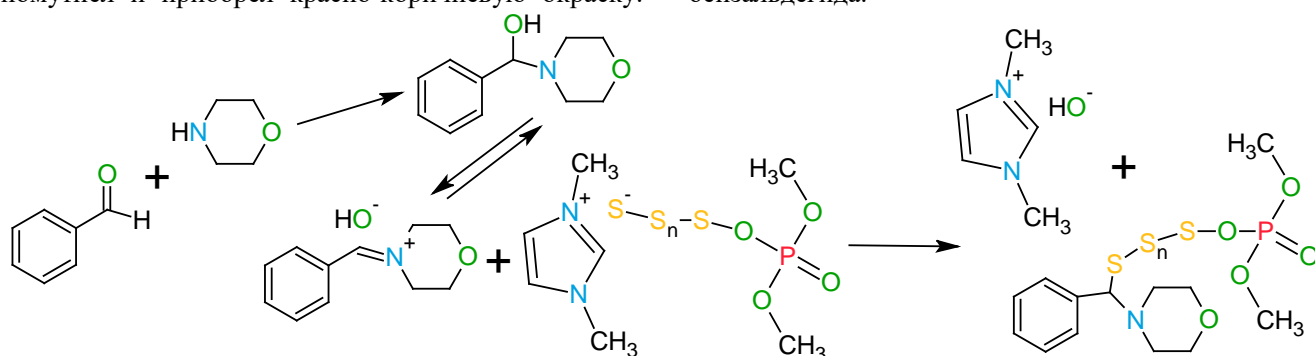


Схема. 5. Предполагаемый механизм взаимодействия в системе бенzalдегид – морфолин – диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия – элементарная сера.

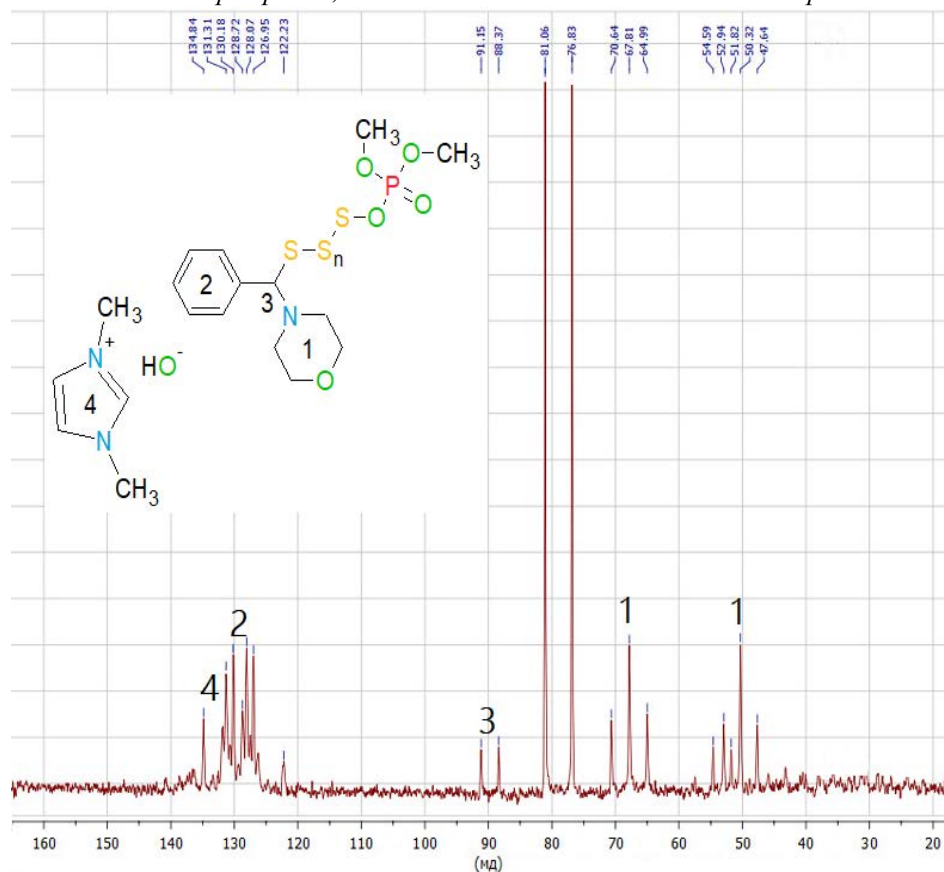


Рис. 1. ^{13}C ЯМР-спектр (без развязки) системы бенzalдегид – морфолин – диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия – элементарная сера, зарегистрированный в $CHCl_3$.

Заключение

На данном этапе работы можно заключить, что в системе бензальдегид – морфолин – диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия – элементарная сера очевидно протекает взаимодействие по механизму нуклеофильного присоединения (фосфоноокси-)олигосульфанид-аниона к катиону 4-бензалиденморфолиниума, образующегося в качестве промежуточного продукта непосредственно при реакции морфолина с бензальдегидом в исследуемой системе.

В дальнейшем будет необходимо определить влияние среды на протекания описываемого взаимодействия с целью подробного описания процесса и установления возможности использования ионной жидкости диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия и элементарной серой для синтеза фенил(морфолино)метантиона по реакции Вильгеродта-Киндлера. Это может позволить идентифицировать новые фундаментальные подробности классических элементоорганических реакций Вильгеродта-Киндлера, Гевальда и Азингера, где стадия вовлечения в процесс синтеза элементарной серы до сих пор остается предметом дискуссий.

С прикладной точки зрения развитие работы может привести к созданию новой схемы синтеза серосодержащих гетероциклов, протекающего при нормальных условиях и не требующего дополнительного подвода энергии, основанного на использовании дешевой элементарной серы и не токсичной ионной жидкости, выступающей в роли активатора цикла серы и не входящей в состав конечных продуктов.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 3 Хорошее здоровье и благополучие.

Список литературы

1. Abdel-Wahab B.F., Shaaban S., El-Hiti G.A. Synthesis of sulfur-containing heterocycles via ring enlargement // *Molecular Diversity*, Springer International Publishing AG (Switzerland). – 2018. – V. 22 – № 2 – P.517–542.
2. Pathania S., Narang R.K., Rawal R.K. Role of sulphur-heterocycles in medicinal chemistry: An update // *European Journal of Medicinal Chemistry*, Elsevier Masson SAS (Netherlands). – 2019. – V. 180 – P.486–508.
3. Nguyen T.B. Recent Advances in Organic Reactions Involving Elemental Sulfur // *Advanced Synthesis and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co (USA). – 2017. – V. 359 – № 7 – P.1066–1130.
4. Tarasova N.P., Mezhuiev Y.O., Zanin A.A., Krivoborodov E.G. Interaction of Ionic Liquids with Sulfur // *Doklady Chemistry*, Pleiades Publishing, Ltd (Great Britain). – 2019. – V. 484 – № 1 – P.8–11.
5. Tarasova N., Krivoborodov E., Zanin A., Mezhuiev Y., Krivoborodov E. Ionic liquids: Green solvents and reactive compounds? Reaction of tri-n-butylmethylphosphonium dimethylphosphate with elemental sulfur // *Pure and Applied Chemistry*, IUPAC & De Gruyter (USA) – 2021. – V. 93 – № 1 – P.29–37.
6. Tarasova N., Krivoborodov E., Egorova A., Zanin A., Glukhov L., Toropygin I., Mezhuiev Y. Reaction of 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with elemental sulfur // *Pure and Applied Chemistry*, IUPAC & De Gruyter (USA) – 2020. – V. 92 – № 8 – P.1297–1304.
7. Tarasova N., Zanin A., Krivoborodov E., Motyakin M., Levina I., Dyatlov V., Toropygin I., Dyakonov V., Mezhuiev Y. The product of interaction of elemental sulfur and dimethylphosphate 1,3-dimethylimidazolium is a new green initiator of formaldehyde polymerization // *Green Chemistry Letters and Reviews*, Taylor & Francis Group (Great Britain). – 2021. – V. 14 – № 2 – P.435–441.
8. Tarasova N., Krivoborodov E., Zanin A., Toropygin I., Pascal E., Dyatlov V., Mezhuiev Y. Anionic Polymerization of Ethyl 2-Cyanoacrylate Initiated by 1,3-Dimethylimidazolium (phosphonooxy-)oligosulfanide // *Macromolecular Research*, The Polymer Society of Korea and Springer (Korea Republic). – 2021. – V. 29 – № 12 – P.847–850.
9. Tarasova N., Zanin A., Krivoborodov E., Toropygin I., Pascal E., Mezhuiev Y. The new approach to the preparation of polyacrylamide-based hydrogels: Initiation of polymerization of acrylamide with 1,3-dimethylimidazolium (phosphonooxy-)oligosulphanide under drying aqueous solutions // *Polymers*, MDPI (Switzerland). – 2021. – V. 13 – № 11 - P.1-8.
10. Tarasova N., Krivoborodov E., Zanin A., Pascal E., Toropygin I., Artyukhov A., Muradyan S., Mezhuiev Y. Formation of Hydrogels Based on a Copolymer of N-Vinyl-2-pyrrolidone and Glycidyl Methacrylate in the Presence of the Reaction Product of 1,3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphate and Elemental Sulfur // *Gels*, MDPI (Switzerland). – 2022. – V. 8 – № 136 – P.1–11.
11. Kale A.D., Tayade Y.A., Mahale S.D., Patil R.D., Dalal D.S. Willgerodt-Kindler reaction at room temperature: Synthesis of thioamides from aromatic aldehydes and cyclic secondary amines // *Tetrahedron*, Elsevier Ltd. (Netherlands). – 2019. – T. 75 – № 41 – C.130575.
12. Nguyen T.B., Mac D.H., Retailleau P. Base-Catalyzed Three-Component Reaction of α -Cyanoacetates with Chalcones and Elemental Sulfur: Access to 2-Aminothiophenes Unobtainable via the Gewald Reaction // *Journal of Organic Chemistry*, American Chemical Society (USA). – 2021. – V. 86 – № 14 – P.9418–9427.
13. Griboura N., Gatzonas K., Neochoritis C.G. Still Relevant Today: The Asinger Multicomponent Reaction // *ChemMedChem*, Wiley-VCH GmbH (USA). – 2021. – V. 16 – № 13 – P.1997–2020.

УДК 678.744.72

Винокурова А.А., Меликова Р.Э., Сокорова Н.В., Цискарашвили А.В., Артюхов А.А.

СИСТЕМЫ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ АНТИБИОТИКА НА ОСНОВЕ СШИТЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Винокурова Александра Алексеевна – магистр 1-го года обучения кафедры биоматериалов; vinokurovarhtu@gmail.com.

Сокорова Наталья Вячеславовна - кандидат химических наук, главный специалист кафедры биоматериалов; nv_sokorova@mail.ru.

Артюхов Александр Анатольевич - доктор химических наук, профессор кафедры биоматериалов; artuyukhow@yandex.ru.

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

Меликова Регина Энверпашаевна - аспирант отделения последствий травм опорно-двигательной системы и гнойных отложений; regina-melikova@mail.ru.

Цискарашвили Арчил Важаевич - кандидат медицинских наук, врач – травматолог-ортопед высшей квалификационной категории, заведующий отделением последствий травм опорно-двигательной системы и гнойных осложнений; armed05@mail.ru.

ФГБУ «НМИЦ ТО им. Н.Н. Приорова» Минздрава России, Россия, Москва, 127299, ул. Приорова, д. 10.

В статье рассмотрена и сравнена динамика выделения лекарственных препаратов из образцов полимерных гидрогелей на основе поливинилового спирта и из образцов костного цемента. Представлены эффективные системы для контролируемого выделения антибиотика по сравнению с системами на основе костного цемента.

Ключевые слова: костный цемент, поливиниловый спирт, гидрогели, антибиотики, контролируемое выделение.

SYSTEMS WITH CONTROLLED ANTIBIOTIC RELEASE BASED ON POLYVINYL ALCOHOL LINKED HYDROGELS

Vinokurova A.A.¹, Melikova R.E.², Sokorova N.V.¹, Tsiskarashvili A.V.², Artyukhov A.A.¹

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

²N.N. Priorov National Medical Research Center of Traumatology and Orthopedics, Moscow, Russia

The article discusses and compares the dynamics of drug isolation from samples of polymer hydrogels based on polyvinyl alcohol and from samples of bone cement. Effective systems for controlled antibiotic isolation are presented, compared with systems based on bone cement.

Key words: bone cement; polyvinyl alcohol; hydrogels; antibiotics; controlled release.

Введение

Поражения костных тканей пиогенными бактериями или микобактериями, способные вызывать гнойно-некротические процессы, в костях и костном мозге, а также в окружающих их мягких тканях, является серьезным осложнением при травмах опорно-двигательной системы [1]. В последние годы данная проблема усугубляется с появлением новых антибиотикорезистентных форм микроорганизмов. Для эффективного лечения и предотвращения подобных осложнений используются системы с контролируемым выделением антибиотиков, позволяющих подавлять развитие патогенной микрофлоры в очаге поражения и прилежащих тканях на протяжении нескольких недель.

Единственным материалом, который в настоящее время может быть использован в клинической практике для этих целей [2-3], является костный цемент – материал, достоинствами которого являются только его доступность и механическая прочность.

Материалами же, обладающими наиболее

близким к требуемому комплексом свойств, являются полимерные гидрогели на основе синтетических полимеров.

В рамках настоящей работы изучалась принципиальная возможность использования полимерных систем на основе ненасыщенных производных поливинилового спирта. Данные системы характеризуются низкой токсичностью, способностью к биодеструкции и возможностью формирования гидрогеля *in situ* и *in vivo* и рядом других свойств, делающих их весьма привлекательными для использования в рассматриваемой области применения [4].

Экспериментальная часть

В работе изучалась динамика выделения широко используемых в клинической практике при лечении остеомиелита антибиотиков (ванкомицина, цефазолина, рифампицина, гентамицина и тобрамицина) из образцов полимерных гидрогелей и костного цемента, а также антимикробная активность полученных образцов гидрогелей и костного цемента с включенными препаратами в отношении наиболее часто идентифицируемых

микробных агентов при костно-суставной инфекции: *Staphylococcus aureus* (метициллинчувствительный (MSSA) и метициллинрезистентный штаммы (MRSA)), *Staphylococcus epidermidis* (MSSE) и представителя грамотрицательной микрофлоры - *Acinetobacter baumannii* (*A. baumannii*).

Динамика выделения введенного препарата изучалась при помощи спектрофотометрии. Цилиндрические образцы объемом 4 см³, содержащие антибиотик, помещались в 10-кратный избыток фосфатного буфера и инкубировались при температуре 37 °С. Через 1 час и на 1,3,7,14,21 и 28 сутки проводили полную замену среды.

На рисунке 1 (А), (Б), (В) продемонстрированы данные, характеризующие динамику выделения антибиотиков из образцов костного цемента и шитого гидрогеля.

Для всех изученных антибиотиков в случае

использования костного цемента имело место выделение не более 10-12 % включенного препарата, что свидетельствует об элюции препарата лишь из поверхностных слоев образца. По прошествии всего 3-4 суток скорость выделения снижается на порядок, в силу чего для большинства использованных концентраций к 14 дню наблюдения содержание выделенного препарата в растворе становится ниже минимальной подавляющей концентрации в отношении большинства штаммов бактерий.

В случае же полимерных гидрогелей выделение антибиотика достигает более 70% (пример характерных зависимостей можно видеть на рис.1). При этом скорость выделения и концентрация антибиотика в растворе в случае его включения в полимерные гидрогеликратно превосходила аналогичные показатели, демонстрируемые образцами на основе костного цемента.

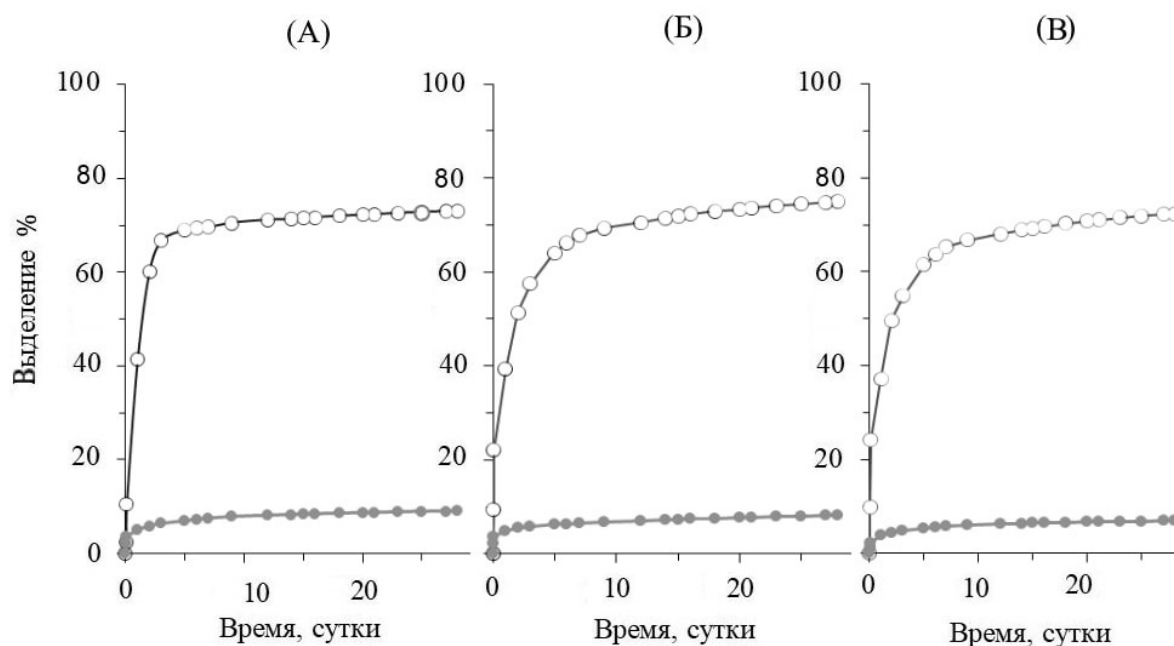


Рис. 1. Зависимости относительной доли препарата, выделившегося из образцах на основе костного цемента (●) и гидрогеля (○) от времени.

(А) - Ванкомицин, 60 мкг/мл;

(Б) – Рифампицин 40 мкг/мл;

(В) – Цефалозин 40 мкг/мл.

Микробиологические исследования подтвердили описанные зависимости. Так антимикробная активность образцов на основе полимерных гидрогелей в отношении тест-культур ведущих возбудителей костно-суставной инфекции ожидаемо заметно превосходила активность, продемонстрированную образцами на основе костного цемента (рис.2).

Все гидрогелевые образцы, насыщенные антибиотиками, продемонстрировали длительный (более 7 суток) выраженный бактерицидный эффект в отношении ведущих возбудителей ортопедической

инфекции по сравнению с ПММА.

Гидрогелевая матрица, насыщенная ванкомицином, продемонстрировала наиболее длительное подавляющее действие, которое было постоянным практически на протяжении 6 суток в отношении штаммов *MRSA*. Первое несущественное снижение активности зарегистрировано на 7 сутки исследования. У образцов, содержащих гентамицин, диаметр области ингибирования чувствительных штаммов *S. aureus* зафиксировано на 4 сутки культивирования.

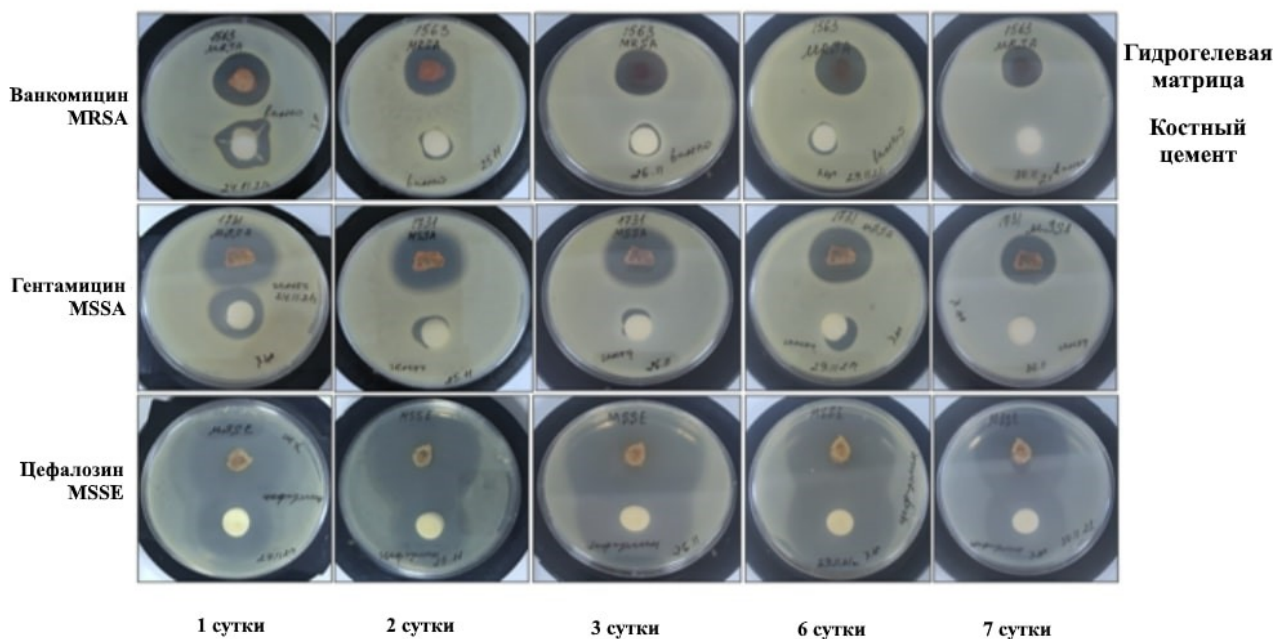


Рис. 2. Антимикробная активность антибиотиков, импрегнированных в гидрогель и костный.

В случае костного цемента образцы, импрегнированные ванкомицином, гентамицином, показали наихудший эффект. Область задержки роста *MRSA* и *MSSA* вокруг данных образцов с первых дней исследования была неравномерной. Так, на 1 сутки инокуляции активность ПММА в обоих случаях снизилась, особенно ванкомицина. При этом, высвобождение препаратов, как демонстрирует рис. 2, через 48 часов относительно гентамицина происходит с половины поверхности цементного образца, с 3 по 6 сутки – с 1/3 его поверхности, в случае ванкомицина - с 3/4, после с 1/2 ее поверхности соответственно. В последний день исследования противомикробная активность обоих образцов полностью прекратилась.

Низкая скорость элюции ванкомицина из ПММА, связана с высокой молярной массой его частиц и низкой водорастворимостью. Как известно, большие фракции ванкомицина (>99%), включенного в костный цемент, остаются изолированными в порах матрицы и теряют свою биодоступность после его затвердевания. Массоперенос частиц (E) для ванкомицина составляет 0,0001-0,008 независимо от степени его загрузки в состав ПММА.

Кратковременный ингибирующий эффект костного цемента связан с релизом на первой стадии, в подавляющем большинстве, поверхностно-связанных частиц препарата, диффузия из объема задействована в меньшей степени, поскольку основная часть антибиотика замурована в порах матрицы и его элюция затруднена. Повышение концентрации лекарственного агента в ПММА способствует появлению только приповерхностных участков.

Неравномерное и неконтролируемое подавление тест-культур происходит в результате неоднородного распределения лекарственного агента

в цементном материале при ручном смешивании его компонентов. Вследствие чего, релиз чрезмерных концентраций агента одними участками ПММА может негативно повлиять на состояние остеобластических клеток, элюция же недостаточных концентраций - стать источником обострения ортопедической инфекции и приобретением штаммами микроорганизмов резистентных свойств. Кроме того, гидрофобность ПММА сопряжена с адгезией микробной флоры к поверхности имплантата и формированию ими микробных биопленок.

Наилучший антимикробный эффект выявлен у цефазолина, высвобожденного как из гидрогеля, так и ПММА. Профиль антимикробной активности у обоих образцов растет постепенно и достигает максимального пика через 72 часа наблюдения. На 6 сутки активность полимерного гидрогеля несущественно снизилась. Однако необходимо отметить, что ингибирующее действие образца на основе полимерного гидрогеля, было значимо выше активности цемента в течение всего периода исследования.

Известно, что элюция высоких концентраций цефазолина из объема полиметилметакрилатной матрицы зависит от низкой молярной массы частиц антибиотика и хорошей его водорастворимости, что прямо коррелирует с ее антимикробной активностью, и объясняет такую высокую активность костного цемента, импрегнированного цефазолином, в отношении *MSSE*.

На протяжении всего периода исследования область подавления роста всех тестируемых микроорганизмов вокруг образцов полимерного гидрогеля имел правильную круглую форму. Учитывая исходные концентрации, импрегнированные в объем матрицы, постепенное снижение активности и данные, зарегистрированные

в последние сутки исследования, можно заключить, что гидрогели обладают пролонгированным бактерицидным действием и равномерном распределении частиц лекарственного агента в матрице независимо от их физико-химических свойств.

Полимерные гидрогели создают в очаге инфекции высокие концентрации антибиотика в течение длительного периода времени, что выгодно их отличает от костного цемента, эффективность которого ограничена поверхностным релизом препарата. Помимо этого, гидрофильная поверхность, эластичность, простая техника изготовления, контролируемое минимальное желирование материала при комнатной температуре, а также биосовместимость и отсутствие токсичности делают полимерные гидрогели более оптимальной депо-системой для лечения ортопедической инфекции.

Заключение

Таким образом, нами продемонстрирована принципиальная возможность создания систем на основе ненасыщенных производных поливинилового спирта с контролируемым релизом антибиотиков, потенциально превосходящих по своим свойствам применяемого в настоящее время в клинической практике костного цемента.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 3 Хорошее здоровье и благополучие.

Список литературы

1. Anagnostakos K, Meyer C. Antibiotic Elution from Hip and Knee Acrylic Bone Cement Spacers: A Systematic Review // Biomed Res Int. – 2017. – 4657874. DOI: 10.1155/2017/4657874
2. Peretsmanas E.O., Artyukhov A.A., Shtilman M.I., Esin I.V., Zubikov V.S., Gerasimov I.A. Study of elution characteristics of anti-tuberculosis drugs mixed with bone cement // Tuberculosis and Lung Diseases. –2021. – V. 99. – № 4. – P.30-35 (In Russ.). DOI: 10.21292/2075-1230-2021-99-4-30-3.
3. Galvez-Lopez R., Pena-Monje A., Antelo-Lorenzo R., Guardia-Olmedo J., Moliz J., Hernandez-Quero J., Parra-Ruiz J. Elution kinetics, antimicrobial activity, and mechanical properties of 11 different antibiotic loaded acrylic bone cement // Diagn. Microbiol. Infect. Dis. – 2014. – Vol. 78. – № 1. – P. 70-74. DOI:10.1016/j.diagmicrobio.2013.09.014
4. Моргачёва А. А., Артюхов А. А., Панов А. В., Гордиенко М. Г., Межуев Я.О., Штильман М. И. Синтез поливинилового спирта с метакрилатными группами и гидрогелей на его основе // Журнал прикладной химии. — 2015. —Т. 88. – № 4. – С. 585-589.

УДК 544.18

Егорова А.Н., Иванькова Ю.И.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ «ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ (ДИМЕТИЛФОСФАТ⁻¹ – 1,3-ДИМЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ⁺¹) – ЭЛЕМЕНТНАЯ СЕРА»

Егорова Анна Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры квантовой химии; anegor@muctr.ru.

Иванькова Юлия Игоревна – аспирантка 1-ого года обучения кафедры биоматериалов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Совместным использованием квантово-топологического анализа электронной плотности и анализа сил в электронной подсистеме охарактеризованы внутримолекулярные взаимодействия в комплексе ДМФ⁻¹– S₈ – C₅N₂H₉⁺¹.

Ключевые слова: ионные жидкости, диметилфосфат-анион, молекула S₈, метод Кона-Шэма, электронная плотность, сила, действующая на электрон в системе.

INTERACTIONS IN THE SYSTEM "IONIC LIQUID (DIMETHYL PHOSPHATE⁻¹ – 1,3-DIMETHYLIMIDAZOLIUM⁺¹) – ELEMENTAL SULFUR"

Egorova A.N., Ivan'kova Y.I.

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

The intramolecular interactions in the DMF⁻¹– S₈ – C₅N₂H₉⁺¹ complex are characterized by joint use of quantum-topological analysis of electron density and analysis of forces in the electronic subsystem.

Key words: ionic liquids, dimethylphosphate anion, S₈ molecule, Kohn-Sham method, electronic density, internal electronic force.

В современной нефтегазово-перерабатывающей отрасли остро стоит проблема утилизации элементной серы, полученной в процессах очистки товарных продуктов. Одним из перспективных направлений для этого является перевод элементной серы в активную форму через раскрытие серного кольца. Использование ионных жидкостей (ИЖ) может позволить осуществить этот процесс без дополнительных энергетических затрат. Экспериментальные исследования указывают на активность ИЖ по отношению к элементной сере, которая проявляется в том, что в результате реакции серы и ИЖ, имеющих в своем составе нуклеофил диметилфосфат-анион (ДМФ⁻¹), может происходить раскрытие цикла S₈ [1].

Ранее нами проведено квантово-химическое моделирование взаимодействий в системе диметилфосфат анион ⁻S₈, которое показало образование связанной системы ДМФ⁻¹-S₈, однако устойчивого раскрытия серного кольца получено не было. С целью выявления роли катиона ионной жидкости в эффекте раскрытия серного кольца нами проведено квантово-химическое исследование модельной системы ИЖ (ДМФ⁻¹+NH₄⁺¹) + S₈, в которой в качестве катиона использовали NH₄⁺¹. Показано, что добавление катиона NH₄⁺¹ к системе ДМФ⁻¹ + S₈ приводит к устойчивому раскрытию серного кольца и образованию комплекса ДМФ⁻¹– S₈ – NH₄⁺¹, в котором между концевым атомом S и атомом водорода катиона NH₄⁺¹ образуется водородная связь S...H средней силы [2].

Цель работы – квантово-химическое моделирование взаимодействий в системе ДМФ⁻¹+ S₈ + C₅N₂H₉⁺¹, где (ДМФ⁻¹+ C₅N₂H₉⁺¹) – реальная ионная жидкость, их ранжирование и характеристика, в том

числе, в терминах сил, действующих на электрон в области ковалентных и нековалентных взаимодействий.

Квантово-химическое моделирование, проведенное методом Кона-Шэма (B3LYP/STO-3G и B3LYP/6-311G**) показало, что взаимодействие реальной ионной жидкости диметилфосфат⁻¹+1,3-диметилимидазолий⁺¹ с элементной серой приводит к устойчивому раскрытию серного кольца и образованию связанной системы ДМФ⁻¹– S₈ – C₅N₂H₉⁺¹ (рис. 1, а). Все расчеты проводили для синглетного состояния. Полученные многоэлектронные волновые функции B3LYP/6-311G** использовали для расчета теоретической электронной плотности (ЭП) и ее характеристик, а также потенциала, действующего на электрон в молекуле (РАЕМ) и электростатического потенциала (ESP), а так же порождаемых ими сил в электронной подсистеме.

Квантово-топологический анализ распределения ЭП выявил большое количество критических точек связи (КТ) и проходящих через них связевых путей между атомами, что указывает на сформированность комплекса ДМФ⁻¹– S₈ – C₅N₂H₉⁺¹ (рис. 1, б). Расчет топологических характеристик критических точек связи (таблица 1) позволил провести классификацию внутримолекулярных взаимодействий в комплексе. Судя по параметрам критических точек, структурообразующими в комплексе являются: взаимодействия между атомом кислорода ДМФ⁻¹ и атомом серы серного кольца O₂₇ – S₂₁, между концевым атомом серы и атомом водорода C₅N₂H₉⁺¹ (S₂₂...H₁₆) и между атомом водорода C₅N₂H₉⁺¹ и свободным атомом кислорода ДМФ⁻¹ (O₂₆...H₁₃). Взаимодействия в других парах атомов (рис. 1, б)

играют вторичную роль при образовании системы. Расстояние между концевыми атомами серы S₂₁ ... S₂₂, раскрывшегося серного кольца, составляет 3.276 Å, что значительно превышает среднее межатомное расстояние в серном кольце S₈ (около 2 Å). В рамках классификации по характеристикам критических

точек связи взаимодействие O₂₇ – S₂₁ может быть отнесено к полярно-ковалентному типу связывания, а взаимодействия S₂₂ ... H₁₆ и O₂₆...H₁₃ к нековалентным взаимодействиям с различной степенью ионности (см. таблицу 1).

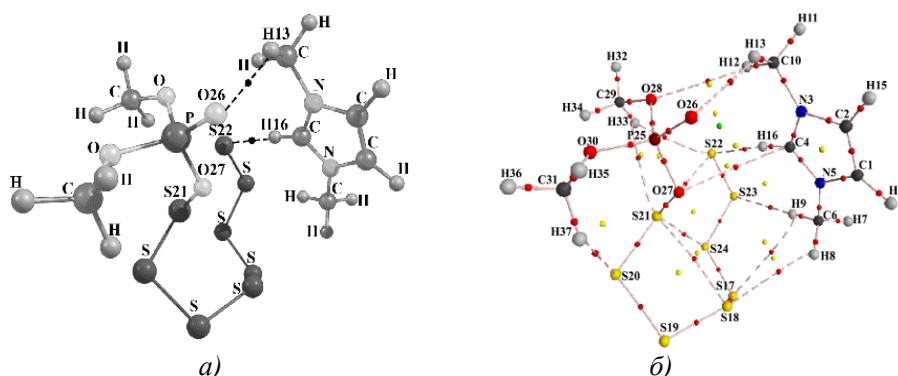


Рис.1 Оптимизированная структура комплекса ДМФ⁻¹– S₈ – C₅N₂H₉⁺¹ (а) и его молекулярный граф (б); расчет методом B3LYP/6-311G**. Показаны взаимодействия: сплошные линии – ковалентные, пунктир – нековалентные. Красные точки – критические точки связи, жёлтые точки – циклические критические точки.

Таблица 1. Межатомные расстояния R в комплексе ДМФ⁻¹– S₈ – C₅N₂H₉⁺¹ и топологические характеристики критических точек внутримолекулярных взаимодействий (B3LYP/6-311G**)

АТОМЫ	R, Å	Топологические характеристики ЭП						
		ρ_b , а.е.	$\nabla^2 \rho_b$, а.е.	$g(r_b)$, а.е.	$v(r_b)$, а.е.	$ v(r_b) /g(r_b)$	$h(r_b)$, а.е.	I_b , а.е.
O ₂₇ – S ₂₁	1.757	0.1574	-0.1024	0.0970	-0.1226	1.26	-0.0256	-0.16
S ₂₂ ... H ₁₆	2.314	0.0255	0.0496	0.0130	0.0005	0.04	0.0135	0.53
O ₂₆ ...H ₁₃	2.273	0.0146	0.0492	0.0108	-0.0016	0.15	0.0092	0.63
S ₂₁ ... S ₂₂	3.276	0.0144	0.0360	0.0083	-0.0007	0.08	0.0076	0.53

$\rho(r_b)$ и $\nabla^2 \rho(r_b)$ – электронная плотность и лапласиан ЭП в КТ связи; $v(r_b)$ и $g(r_b)$ – локальные плотности потенциальной и кинетической энергии электронов; $h(r_b) = g(r_b) + v(r_b)$ – плотность полной электронной энергии; $I_b = h(r_b)/\rho(r_b)$ – параметр степени связывания.

Для дополнительного анализа межатомного связывания в комплексе ДМФ⁻¹–S₈–C₅N₂H₉⁺¹ нами рассчитаны локальные свойства критических точек связи: потенциал $v_{РАЕМ}(\mathbf{r})$, действующий на каждый электрон в молекуле в точке \mathbf{r} и электростатический потенциал $v_{ЕСП}(\mathbf{r})$, порождаемый ядерной и электронной составляющими зарядовой плотности, локальные плотности кинетической $g(r_b)$ и потенциальной энергий $v(r_b)$ электронов в КТ связи (таблица 2). Энергии межатомных взаимодействий $E_{взаим.}$ рассчитали, используя предположение [3], что зависимость $E_{взаим.}$ от локальных свойств критических точек ЭП (P_{r_b}) может быть

аппроксимирована линейным уравнением $E_{взаим.} = k_0 + k \cdot P_{r_b}$ (P_{r_b} – локальное свойство КТ) (таблица 2). Значения коэффициентов k_0 и k для соответствующих пар взаимодействующих атомов взяты из [3]. Параметры критических точек в таблице 2 и значения $E_{взаим.}$ также указывают на структурообразующую роль взаимодействий между атомом кислорода ДМФ⁻¹ и атомом серы серного кольца (O₂₇ – S₂₁), между концевым атомом серы и атомом водорода C₅N₂H₉⁺¹ (S₂₂...H₁₆) и между атомом водорода C₅N₂H₉⁺¹ и свободным атомом кислорода ДМФ⁻¹ (O₂₆...H₁₃).

Таблица 2. Межатомные расстояния R в комплексе ДМФ⁻¹– S₈ – C₅N₂H₉⁺¹, локальные свойства критических точек связи и энергии взаимодействий (B3LYP/6-311G**)

АТОМЫ	R, Å	ESP, а.е.	РАЕМ, а.е.	$g(r_b)$, а.е.	$v(r_b)$, а.е.	$E_{взаим.}$, кДж/моль
O ₂₇ – S ₂₁	1.757	1.006	-1.858	0.097	-0.123	-192
S ₂₂ ... H ₁₆	2.314	0.096	-0.599	0.013	0.001	-25
O ₂₆ ...H ₁₃	2.273	0.023	-0.500	0.011	-0.002	-12*

* $E_{взаим.}$ рассчитана согласно [Vener M.V., Egorova A.N., Churakov A.V., Tsirelson V.G. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // Journal of Computational Chemistry. – 2012. – Vol. 33. – №. 29. – P. 2303-2309].

Рассчитаны и построены распределения потенциалов РАЕМ и ESP и полей порождаемых ими сил для фрагментов, включающих структурообразующие взаимодействия (рис. 2). Сила, порождаемая потенциалом РАЕМ, увлекает электроны к ядрам атомов. Сила кинетического происхождения образует

в поле потенциала $v_{\text{kin}}(\mathbf{r}) = -v_{\text{РАЕМ}}(\mathbf{r})$ (с точностью до постоянной) атомоподобные бассейны вокруг ядер. Обе силы способствуют образованию «мостиков» электронной плотности, соответствующих в классической химии и в квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах химическим связям.

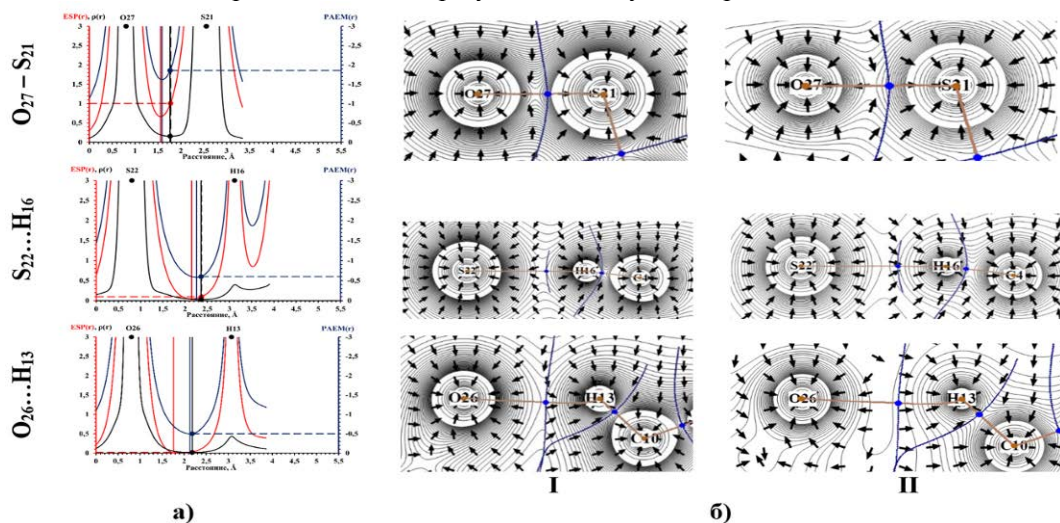


Рис.2 Комплекс ДМФ⁻¹-S₈-C₅N₂H₉⁺¹: а - одномерные профили ESP(r) (левая шкала, а.е.) и РАЕМ(r) (правая шкала, а.е.) вдоль межатомного расстояния; б - суперпозиции границ атомных бассейнов в ЭП (полужирные синие линии), потенциала $-v_{\text{РАЕМ}}(r)$ и сил РАЕМ (I) и $v_{\text{ESP}}(r)$ и электростатических сил, действующих на электрон (II) во фрагментах комплекса. Силы показаны стрелками. Коричневые линии – связевые пути в ЭП, точки - КТ связей.

Для основных структурообразующих взаимодействий в комплексе ДМФ⁻¹-S₈-C₅N₂H₉⁺¹ мы нашли, что (рис. 2):

- для связи O₂₇-S₂₁ потенциалы РАЕМ и ESP имеют в КТ достаточно высокие значения. Разность между значениями РАЕМ и -ESP характеризует потенциал, создаваемый обменом и корреляцией электронов (рис. 2, а). Обменная часть в этом потенциале превалирует, обеспечивая накопление ЭП между атомами и значительную долю ковалентности во взаимодействии. Анализ распределения потенциалов и создаваемых ими сил указывает на то, что в ходе этого взаимодействия силы, формируемые атомом S₂₁, прижимают к нему атом O₂₇ (рис. 2, б).

- для связей S₂₂...H₁₆ и O₂₆...H₁₃ значение РАЕМ и ESP в КТ связи существенно ниже, чем в случае взаимодействия O₂₇-S₂₁. Значение ЭП и разность между РАЕМ и -ESP ниже (рис. 2, а), что обусловлено, по-видимому, большей корреляцией электронов. Это указывает на малый вклад обмена (т.е. ковалентности) в связи S₂₂...H₁₆ и O₂₆...H₁₃. Силы, порождаемые атомом H₁₆, слабее прижимают к нему атом S₂₂, а атомом H₁₃ еще слабее прижимают к нему атом O₂₆ (рис. 2, б).

Сопоставление рисунков 2, а и 2, б и данных таблиц 1 и 2 приводит к выводу, что взаимодействие O₂₇-S₂₁ представляет собой полярную ковалентную связь, взаимодействие S₂₂...H₁₆ можно охарактеризовать как слабую водородную связь со значительной степенью ионности, взаимодействие O₂₆...H₁₃ - очень слабая водородная связь, но степень ионности в ней меньше, чем для связи S₂₂...H₁₆.

Совместное использование квантово-топологического анализа электронной плотности и анализ одночастичных сил, действующих в электронной подсистеме позволило охарактеризовать и ранжировать атомные взаимодействия комплексе ДМФ⁻¹-S₈-C₅N₂H₉⁺¹ с раскрытым серным кольцом, образовавшемся в результате взаимодействия ионной жидкости с элементарной серой.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 9 Создание стойкой инфраструктуры, содействие всеохватной и устойчивой индустриализации и инновациям.

Список литературы

1. Tarasova N., Krivoborodov E., Egorova A., Zanin A., Glukhov L., Toropygin I., Mezhuiev Y. Reaction of 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with elemental sulfur // Pure and Applied Chemistry, International Union of Pure and Applied Chemistry (United States). – 2020. – V. 92. – № 8. – P. 1297-1304.
2. Егорова А.Н., Иванькова Ю.И., Жегучева Ю.В., Цирельсон В.Г. Взаимодействия в системе «модель ионной жидкости (диметилфосфат-анион⁻¹ + NH₄⁺¹) – элементарная сера» // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – №2. – С.33-35.
3. Bartashevich E., Matveychuk Y., Mukhitdinova S., Sobalev S., Khrenova M., Tsirelson V. The common trends for the halogen, chalcogen, and pnictogen bonds via sorting principles and local bonding properties. // Theor. Chem. Acc. – 2020. – V. 139. – № 16. – P. 4-13.

УДК 544.77.032.1::546.22

Занин А.А., Соболев П.С., Листова В.А., Морозова Е.А.

СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛОЛАМИДОВ И ОКСИАЛКИЛИРОВАННЫХ СПИРТОВ

Занин Алексей Андреевич – кандидат химических наук, доцент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия доля устойчивого развития», zanin.a.a@muctr.ru

Соболев Павел Сергеевич – ассистент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия доля устойчивого развития»

Листова Виктория Андреевна – студент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия доля устойчивого развития»

Морозова Екатерина Андреевна – студент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия доля устойчивого развития»
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д 9

Отходы элементной серы, образующиеся в ходе различных химико-технологических процессов, и ее соединения оказывают негативное влияние на окружающую среду, в связи с чем необходимо искать пути ее переработки в различные серосодержащие соединения, обладающие практическими свойствами. В работе представлены результаты исследования стабильности серосодержащих эмульсий на основе алкилолаамидов и оксиалкилированных спиртов, а также описание их микроволнового нагрева с целью инициирования эмульсионной полимеризации.

Ключевые слова: сера; эмульсия; фотонная корреляционная спектроскопия; поверхностно-активные вещества; зелёная химия

SULFUR-CONTAINING DISPERSIONS BASED ON ALKYLAMIDES AND OXYALKYLATED ALCOHOLS

Zanin A.A., Sobolev P.S., Listova V.A., Morozova E.A.

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

Elemental sulfur waste generated during various chemical and technological processes, and its compounds have a negative impact on the environment, therefore it is necessary to look for ways to convert it into various sulfur-containing compounds with practical properties. The paper presents the results of a study of the stability of sulfur-containing emulsions based on alkylolamides and oxyalkylated alcohols, as well as description of their microwave heating to initiate emulsion polymerization.

Keywords: sulfur; emulsion; photon correlation spectroscopy; surfactants; green chemistry

В настоящее время многие экологические проблемы связаны с бурным развитием промышленности и накоплением промышленных отходов. Элементная сера является побочным продуктом нефтепереработки и производства природного газа. Для решения проблемы накопления серы в окружающей среде следует искать пути её переработки. Особое внимание стоит обратить на получение полимерной формы серы, которая могла бы стать востребованным химическим продуктом для таких отраслей как строительная промышленность, производство шин, строительных материалов – серных бетонов и сероасфальтобетонов благодаря её потребительским свойствам: увеличивает износостойкость, прочность и термостойкость изделий, относится к 4-му классу опасности. Для этого может быть использована эмульсионная полимеризация, однако в данном методе необходимо добиться устойчивости серосодержащих эмульсий [1, 2].

Целью работы является определение оптимальных условий для приготовления устойчивых серосодержащих эмульсий на основе алкилолаамидов и оксиалкилированных спиртов, а также исследование процессов, протекающих при микроволновом нагреве данных эмульсий. В качестве алкилолаамиды был использован Кокамид ДЭА, в качестве оксиалкилированных спиртов – Синтанол ДС-10 и

Синтанол АЛМ-10. Данные вещества относятся к поверхностно-активным веществам (ПАВ) – химическим соединениям, адсорбирующимся на поверхности раздела фаз и образующим на ней слой повышенной концентрации (адсорбционный слой).

Поверхностно-активные вещества находят широкое применение как для стабилизации дисперсных систем, так и в различных химических процессах: в анализе [3], для повышения чувствительности реакций комплексообразования органических реагентов с металлами в фотометрическом анализе и титриметрии [4, 5], как компоненты мембран ионоселективных электродов при потенциометрических измерениях [6], как среды для разделения различных веществ в хроматографии [7–9]. Для исследуемых серосодержащих систем наиболее подходят неионогенные ПАВ [10], как было установлено ранее [11], чем и обусловлен выбор алкилолаамидов и оксиалкилированных спиртов (Кокамид ДЭА, Синтанол ДС-10, Синтанол АЛМ-10) для стабилизации дисперсных систем.

Кокамид ДЭА ($C_{15}H_{31}NO_3$) – вязкая светло-желтая жидкость, применяется в средствах личной гигиены, бытовой химии, усиливает пенообразование и улучшает стабильность готового продукта при низких температурах. Синтанол ДС-10 ($RO(CH_2CH_2O)_{10}H$) – бесцветная паста, хорошо растворимая в воде, обладающая невысокой пенностью; входит в состав

большинства синтетических моющих средств, используется при обработке кожи и меха в качестве обезжиривателя. Синтанол АЛМ-10 ($C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4O)_{10}$) – пастообразное вещества светло-желтого цвета, хорошо растворим в воде, бензоле и этаноле; используется в производстве бытовой химии и средствах личной гигиены, а также для стабилизации эмульсий в качестве эмульгатора.

Для приготовления раствора серы в бензоле в круглодонную колбу объемом 500 мл помещали навеску серы 1,9 г (с избытком) и 100 мл бензола. Производился нагрев в течение 40 мин с обратным холодильником. Полученный раствор охлаждали и помещали в темное место, так как свет воздействует на раствор серы в бензоле и приводит к выпадению серы в осадок.

Для приготовления водного раствора эмульгатора в химическом стакане в 100 мл воды растворяли навеску ПАВ, необходимую для получения раствора с требуемой концентрацией ПАВ (3 ККМ, 4 ККМ, 5 ККМ; ККМ для используемых ПАВ были определены ранее [12, 13]). Раствор тщательно перемешивали.

Чтобы приготовить эмульсию, в химический стакан, содержащий 90 мл водного раствора эмульгатора, добавляли по каплям 10 мл растворенной серы в бензоле. Систему подвергали ультразвуковой обработке (установка УЗДН-1) и перемешиванию с помощью магнитной мешалки в течение 30–40 мин.

Фотонная корреляционная спектроскопия

Для определения среднего размера частиц была проведена фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС) серосодержащих эмульсий на основе Синтаноло ДС-10 и Кокамида ДЭА с помощью спектрометра Photocor Compact. Измерения проводились непосредственно после приготовления серосодержащих эмульсий и спустя 30, 60, 90, 120, 150 и 180 мин при концентрациях 3 ККМ и 4 ККМ ПАВ (рис. 1, 2).

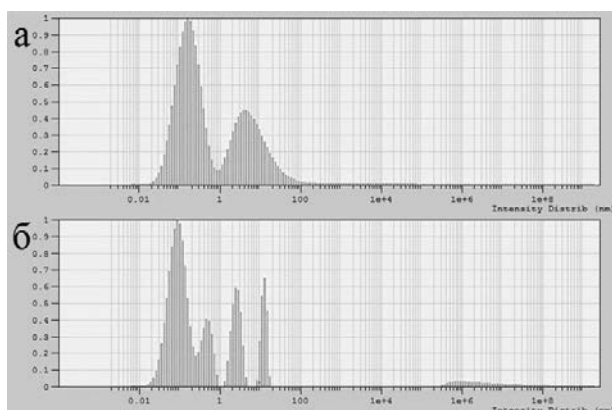


Рис. 1. Результаты фотонной корреляционной спектроскопии серосодержащих эмульсий с концентрацией Синтаноло ДС-10 4 ККМ: а – непосредственно после приготовления, б – спустя 150 мин

В системах на основе Синтаноло ДС-10 при 3 ККМ средний размер частиц и значения дисперсности сильно колеблются. Изначально

формируются фракции с большими размерами (табл. 1). Кроме того, визуально наблюдается коалесценция. Всё это даёт основание предполагать, что эмульсия нестабильна во времени.

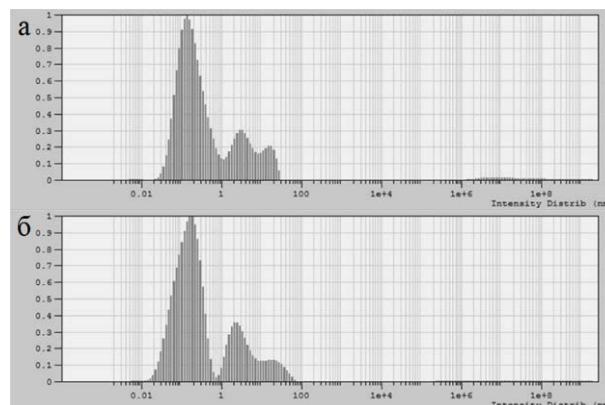


Рис. 2. Результаты фотонной корреляционной спектроскопии серосодержащих эмульсий с концентрацией Кокаמיד ДЭА 3 ККМ: а – непосредственно после приготовления, б – спустя 150 мин

При 4 ККМ (табл. 2) средний размер частиц практически не меняется за время проведения эксперимента, дисперсность меняется незначительно. Это даёт основания предполагать, что полученная эмульсия устойчива. Изначально образуется две фракции, каждая из которых после 30 мин начинает разделяться на две подфракции.

Анализ данных ФКС показал, что серосодержащая эмульсия на основе Синтаноло ДС-10 с концентрацией 3 ККМ неустойчива, в то время как эмульсия с концентрацией 4 ККМ наиболее стабильна в течение 2 ч как по внешним признакам, так и по изменению дисперсности системы.

Таблица 1
Распределение частиц по размерам (3 ККМ Синтанол ДС-10)

Время, мин	Средний размер частицы, нм	Дисперсность
0	4,09	12,05
30	4,65	8,33
60	7,20	9,01
90	3,89	10,99
120	5,50	9,43
150	2,70	12,82
180	3,88	10,53

Таблица 2
Распределение частиц по размерам (4 ККМ Синтанол ДС-10)

Время, мин	Средний размер частицы, нм	Дисперсность
0	5,42	5,29
30	3,53	10,31
60	3,47	10,64
90	3,51	10,75
120	3,66	10,87
150	3,80	10,99

Аналогичные данные ФКС для серосодержащих систем на основе Кокамида ДЭА (3 ККМ) представлены на табл. 3.

Таблица 3
Распределение частиц по размерам (3 ККМ Кокамид ДЭА)

Время, мин	Средний размер частицы, нм	Дисперсность
0	0,212	4,717
30	0,208	4,808
60	0,201	4,975
90	0,196	5,102
120	0,202	4,950
150	0,164	6,098

Средний размер частиц практически не меняется за 2 ч, дисперсность за 120 мин тоже меняется незначительно. Это дает основания предполагать, что приготовленная эмульсия устойчива в течение 2 ч.

Микроволновый нагрев

Микроволновый нагрев эмульсий на основе Кокамида ДЭА, Синтанола ДС-10 и Синтанола АЛМ-10 проводился в аппарате для микроволнового синтеза Biotage Initiator+. В ходе исследования были проведены эксперименты с варьированием объема, времени и температуры.

Микроволновый нагрев эмульсии на основе Синтанола ДС-10 с варьированием объема (2, 4, 6, 8 и 10 мл) проводился при температуре 433 К, давлении $2 \cdot 10^5$ Па. В результате микроволнового синтеза эмульсий на основе Синтанола ДС-10 не было выявлено заметных изменений в серосодержащей фракции.

При варьировании времени (30 мин, 60 мин, 120 мин, 180 мин, 240 мин) в эмульсии на основе Синтанола ДС-10 не было значительных изменений. В то же время после микроволнового нагрева эмульсий на основе Синтанола АЛМ-10 наблюдается

приобретение серосодержащей фракции более темного цвета при увеличении времени, что может свидетельствовать о протекании процесса олигомеризации элементной серы.

Была предпринята попытка определить пределы возможного использования микроволнового излучения для нагрева серосодержащей эмульсии на основе Синтанола АЛМ-10. Исследования проводились для начальной температуры 433 К (температура начала полимеризации элементной серы) с дальнейшим увеличением температуры с шагом 5 К, давление составило $2 \cdot 10^5$ Па, объем образцов 5 мл. При 453 К происходило нарушение герметичности сосуда. Это может быть связано с резким скачком давления в реакционной смеси. При указанных условиях дисперсные системы находятся в метастабильном состоянии, в связи с чем возможно образование локальных точек перегрева и вскипания реакционной смеси с последующим нарушением герметичности сосуда.

В ходе исследования эмульсий на основе Кокамида ДЭА был проведен ряд экспериментов с варьированием объема реакционного сосуда, а также временем проведения процесса. Условия проведенных экспериментов представлены в табл. 4.

Можно заметить, что эмульсия, подвергающаяся микроволновому нагреву в течение 2 ч и больше, меняет цвет поверхностного слоя с желтовато-коричневого до коричневого и коричнево-бурого.

Образцы 9 и 10 (табл. 4) представляют собой эмульсии, приготовленные с соотношением содержания раствора серы в бензоле и водного раствора ПАВ 2:8, в отличие от остальных систем, в которых это соотношение составляет 1:9. Данная модификация потребовалась для получения количества серосодержащей фракции, достаточного для дальнейшего анализа, результаты которого предполагается представить в дальнейших публикациях.

Таблица 4
Параметры проведения микроволнового нагрева Кокамид ДЭА

№	Время, мин	Объем пробы, мл	Температура, К	Давление, бар
1	40	2	433,15	8
2	30	10	433,15	2
3	60	5	433,15	2
4	90	5	433,15	2
5	105	5	433,15	2
6	120	10	433,15	2
7	180	5	433,15	2
8	240	10	433,15	2
9	240	10	443,15	2
10	240	10	443,15	2

Таким образом, можно заключить, что исследованные неионогенные поверхностно-активные вещества позволяют получить стабильные серосодержащие дисперсные системы, причём изменения в эмульсиях на основе Кокамида ДЭА и Синтанола АЛМ-10 позволяют предположить образование олигомерных серосодержащих продуктов.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития – Цель 12: Обеспечение перехода к рациональным моделям потребления и производства.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева д. х. н., проф. Н. Н. Гавриловой, к. х. н., доц. И. А. Беловой за помощь в проведении исследований.

Список литературы

1. Середин Б. Н., Страхова Н. А., Эльмурзаев А. А., Кортювенко Л. П. Производство и использование модифицированной серы в композиционных материалах // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2016. – Т.45. – № 64. – С. 67.
2. Титова Л. М., Максименко Ю. А., Ерес Д. В., Теличкина Э. Р. Промышленные способы получения полимерной серы // Южно-Сибирский научный вестник. – 2021. – Т. 4. – № 38. – С. 81.
3. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития / С.Н. Штыков // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 7. – С. 679–686.
4. Саввин С. В. Поверхностно-активные вещества / С.В. Саввин, Р.К.Чернова, С.Н. Штыков. – М: Наука, 1991. – 250 с.
5. Chromy, V. Reactions of metallochromic indicators on micelles – II Application of xylenol orange to chelatometric titrations in an alkaline medium / V. Chromy, V. Svoboda // Talanta. – 1965. – V. 12. – P.437–440.
6. Mikhelson, K.N. Development of ion-selective electrodes in Russia in 1991–2010 / K.N. Mikhelson // Journal of Analytical Chemistry. – 2012. – V. 67. – Is. 1. – P. 1–5.
7. Armstrong, D.W. Differential partitioning of tRNAs between micellar and aqueous phases: A convenient gel filtration method for separation of tRNAs. / D.W. Armstrong, J.H. Fendler // Biochimica et Biophysica Acta. – 1977. – V. 478. – Is.1. – P. 75–80.
8. Штыков С. Н. Аналитические возможности мицеллярных подвижных фаз в ТСХ 1,3-дикетонатов некоторых металлов / С.Н. Штыков, Е.Г. Сумина // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 53. – № 5. – С. 508–513.
9. Елохов А. М. Закономерности расслаивания в системах неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / А. М. Елохов – Пермский Федеральный исследовательский центр (институт технической химии) Уральского отделения Российской академии наук, - Пермь, 2017. – 176 с.
10. Николаев П. В., Козлов Н. А., Петрова С. Н. Основа химии и технологии производства синтетических моющих средств: учебное пособие. – Иваново, 2007 – 116 с.
11. Занин А. А., Соболев П. С., Морозов А. Д., Таратуин Н. С. Устойчивость серосодержащих эмульсий, полученный с помощью поверхностно-активных веществ различной природы // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – №2. – С. 43–44.
12. Листова В. А. Серосодержащие дисперсные системы на основе алкилоламов // материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022», секция «Химия» – 2022. – С. 215
13. Морозова Е. А., Занин А. А., Соболев П. С. Определение критической концентрации мицеллообразования оксиалкилированных спиртов // материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022», секция «Химия» – 2022. – С. 218

УДК 678.744.72

Обидовская Е.С., Брюханов Л.А., Артюхов А.А.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ И ХИТОЗАНОМ

Обидовская Екатерина Сергеевна – обучающийся кафедры биоматериалов; obidovskaya02@bk.ru.
 Брюханов Леонид Александрович – аспирант кафедры биоматериалов, bryukhanov.leonid@mail.ru.
 Артюхов Александр Анатольевич – доктор химических наук, профессор кафедры биоматериалов; artiukhov.a.a@muctr.ru.

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

В статье рассмотрено образование наночастиц металлического серебра в растворах поливинилового спирта и хитозана. Выявлены условия, позволяющие получать частицы с высокой антимикробной активностью.

Ключевые слова: гидрогели, наночастицы серебра, поливиниловый спирт, хитозан

SILVER NANOPARTICLES STABILIZED WITH POLYVINYL ALCOHOL AND CHITOSAN

Obidovskaya E.S., Bryukhanov L.A., Artyukhov A.A.

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

The article investigates the formation of metallic silver nanoparticles in solutions of polyvinyl alcohol and chitosan. The conditions allowing to obtain particles with high antimicrobial activity are revealed.

Key words: hydrogels, silver nanoparticles, polyvinyl alcohol, chitosan

Введение

Использование серебра в качестве биоцида широкого спектра действия известно с 80 годов XX века [1]. В последнее время наиболее привлекательным выглядит использование именно наноразмерных форм серебра. При этом, хорошо известно, что наночастицы оказывают мощное биоцидное действие до тех пор, пока они не претерпевают агрегацию, к которой они склонны в водных дисперсиях. Одним из возможных путей стабилизации подобных дисперсий является использование различных растворов полимеров. Преимуществом данного подхода является возможность получения на основе подобных систем полимерных гидрогелей, позволяющих достигнуть еще большей стабильности включенных в них наночастиц и способных найти широкое применение в областях, связанных с медициной.

В рамках настоящей работы изучалась возможность получения и стабилизации наночастиц серебра в растворах поливинилового спирта и хитозана. Для получения наночастиц использовался метод, заключающийся в восстановлении нитрата серебра аскорбиновой кислотой.

Экспериментальная часть

Поскольку важнейшим практически значимым показателем, характеризующим антибактериальные свойства наночастиц серебра, является их размер, было изучено влияние различных факторов, в первую очередь концентрации ионов серебра в исходной реакционной смеси, на данный параметр. На рис. 1А выборочно представлены спектры экстинции в УФ- и видимой области спектра гидрозолей, синтезированных при различных исходных концентрациях нитрата серебра (в растворе ПВС). Как можно видеть, при увеличении концентрации, максимум поглощения сместился от 420 до 465 нм, а полная ширина на полувысоте

спектров увеличилась с 96 до 244 нм, что свидетельствует о росте линейных размеров образующихся частиц и увеличении их полидисперсности (рис. 1Б).

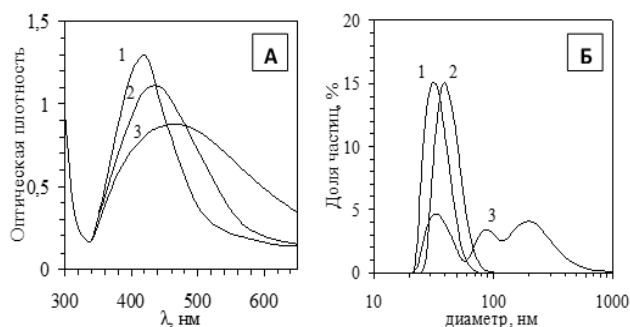


Рис. 1 Спектры экстинции (А) и числовое распределение частиц по размерам (Б), полученных при различных концентрациях нитрата серебра.

*Исходные концентрации нитрата серебра:
 1 – 0,29; 2 – 0,88; 3 – 4,4 ммоль/л.*

Полученные данные хорошо соотносятся с рядом литературных источников [2-5], указывающих на то, что подобные спектры экстинции соответствуют частицам с формой преимущественно близкой к сферической с размерами от 30 до 80 нм. В тоже время, интегральное поглощение в интервале длин волн от 700 до 900 нм, явно наблюдаемое на спектрах экстинции коллоидных растворов, полученных при высоких концентрациях ионов серебра, может свидетельствовать о наличии стержнеобразных частиц, характеризующихся большим гидродинамическим радиусом, а также крупных агрегатов наночастиц.

Процесс формирования частиц гидрозолей металлов в водных растворах и растворах полимеров различных типов отличается. Как правило, наличие крупных молекул полимера, особенно, характеризующихся наличием заряженных групп

стабилизирует формирующиеся наночастицы и позволяет получить более мелкие частицы при более высоких концентрациях солей металлов. Однако, в случае введения в реакционную систему в дополнение поливинилового спирту хитозана – более высокомолекулярного полимера, содержащего заряженные группы, вело к красному смещению максимума экстинции в спектрах поглощения, а также наличием пика в районе 390 нм. Проведенный анализ распределения частиц по размерам показал, что гидрозоли, полученные в растворах уксуснокислого хитозана, характеризуются наличием большого числа мелких – от 10 до 20 нм и достаточно крупных – более 100 нм частиц и агрегатов (рис. 2).

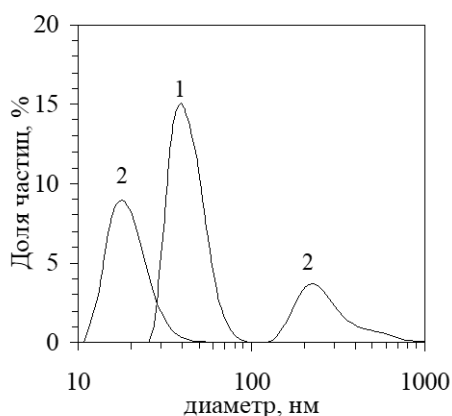


Рис. 2 Числовое распределение частиц по размерам в гидрозолях серебра, полученных в растворах полимеров различного состава.
1 – раствор модифицированного поливинилового спирта, 6 г/100 мл;

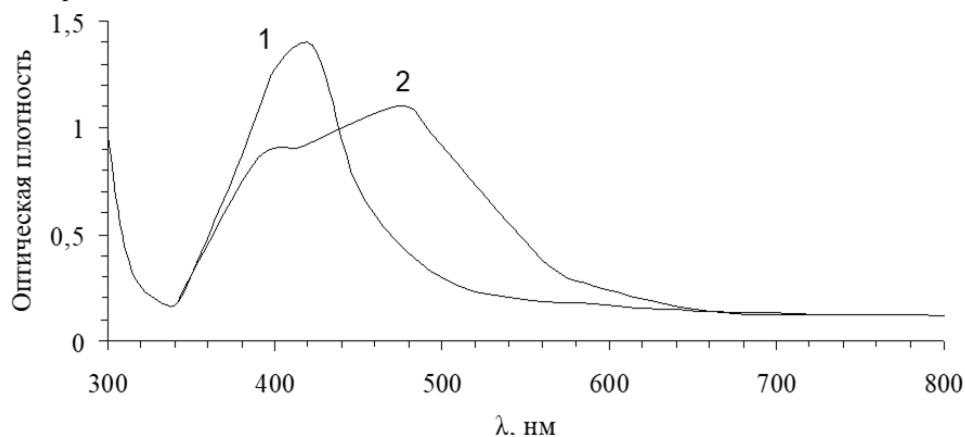


Рис. 3 Спектры экстинции гидрозолей серебра, полученных в растворах полимеров при различных рН. раствор модифицированного поливинилового спирта и хитозана, 6 г/100 мл, ПВС/хитозан=85/15. Величина рН раствора 1 – 6,5; 2 – 3,0.

2 – раствор модифицированного поливинилового спирта и хитозана, 6 г/100 мл, ПВС/хитозан=85/15, концентрация уксусной кислоты 5 мас. %.

Поскольку подобная картина противоречила действующим представлениям о влиянии полимеров на процессы образования гидрозолей металлов, было сделано предположение о том, что наблюдаемый эффект связан не с влиянием хитозана, как такового, а наличием в системе избыточного количества уксусной кислоты, приводящего к низкому значению рН раствора. С целью проверки сделанного предположения были синтезированы гидрозоли в растворах с различной величиной рН. Необходимый уровень рН достигался посредством добавления порций уксусной кислоты, либо раствора гидроксида натрия. Исследование распределения частиц по размерам подтвердило сделанное предположение. Полученные данные выборочно продемонстрированы на рисунках 3-4.

Соотношение полимеров в растворе также влияет на размер частиц. Можно отметить, что увеличение доли хитозана в рамках изученных концентраций и соотношений реагентов вело к снижению линейных размеров образующихся частиц гидрозоля (рис.5).

Для оценки антимикробной активности были синтезированы образцы гидрозолей с различным распределением частиц серебра по размерам (рис.6).

В таблице 1 приведены средние размеры частиц гидрозолей серебра, синтезированных при различных условиях.

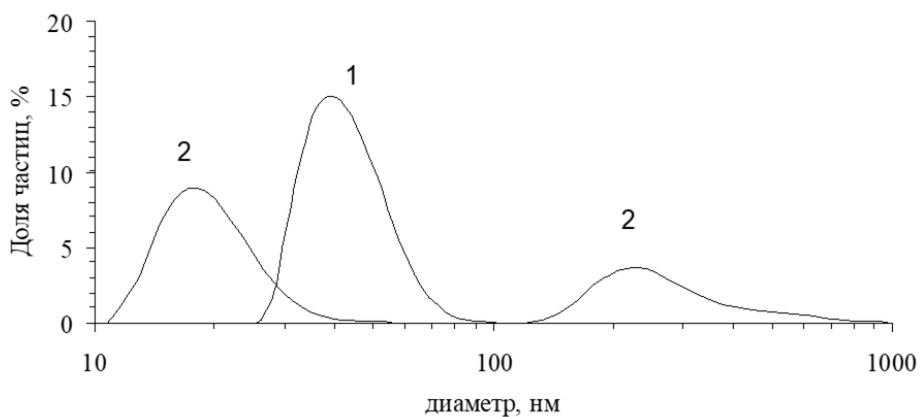


Рис. 4 Числовое распределение частиц по размерам в гидрозолях серебра, полученных в растворах полимеров при различных рН. раствор модифицированного поливинилового спирта и хитозана, 6 г/100 мл, ПВС/хитозан=85/15. Величина рН раствора 1 – 6,5; 2 – 3,0.

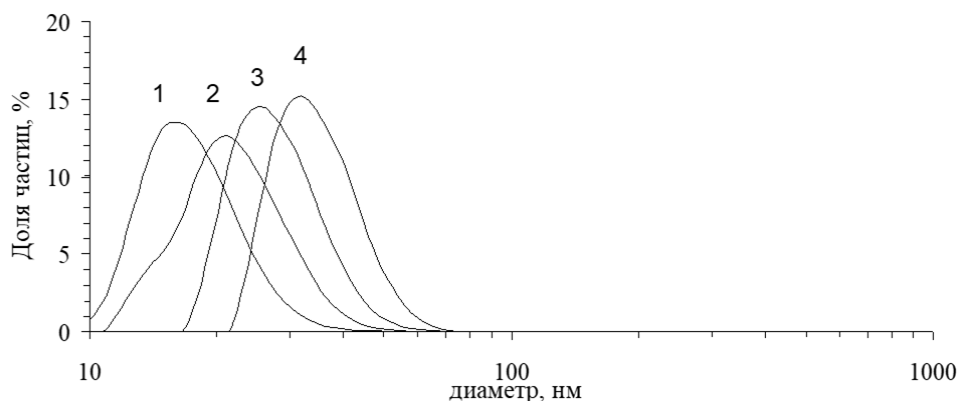


Рис. 5 Числовое распределение частиц по размерам в гидрозолях серебра, полученных в растворах полимеров различного состава. Массовое соотношение полимеров (ПВС/хитозан): 1 – 85/15; 2 – 90/10; 3 – 95/5; 4 – 100/0. Концентрация раствора полимеров 6 г/100 мл, исходная концентрация нитрата серебра 0,88 ммоль/л. Величина рН раствора 6,2-6,5

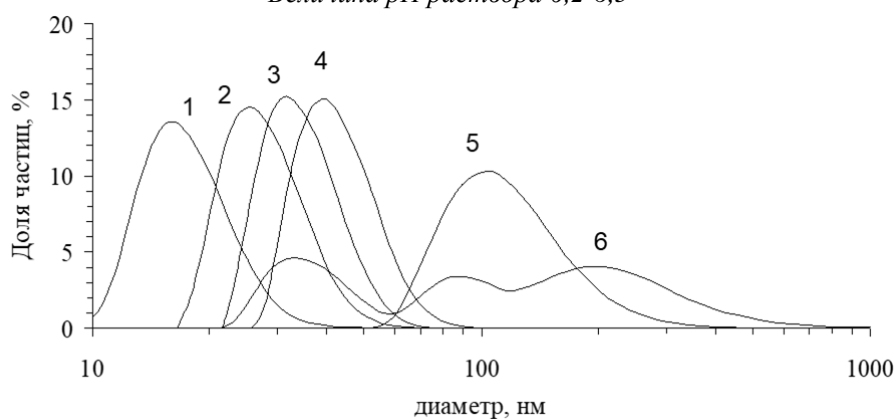


Рис. 6 Числовое распределение частиц по размерам в гидрозолях (таблица 1)

Таблица 1. Условия получения образцов гидрозолей

Образец	Концентрация AgNO ₃ , моль/л	Соотношение полимеров ПВС/хитозан	рН	Средний размер частиц, нм
1	0,88	85/15	~6,2	17,9
2	0,88	90/10	~6,5	28,3
3	0,88	95/5	~6,8	35,1
4	0,88	100	~7,4	43,3
5	2,64	85/15	~6,2	122,2
6	0,88	85/15	~4,5	146

Оценку антимикробной активности проводили методом диффузии в агар соответствии с МУК 4.2.1890-04 «Определение чувствительности

микроорганизмов к антибактериальным препаратам», полученные результаты представлены в таб. 2.

Таблица 2. Антимикробная активность образцов

Образец	Величина зоны ингибирования тест-микроорганизма, мм				
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>	<i>B. subtilis</i>
1	24-25	28-30	27-29	31-32	28-29
2	25-26	29-30	26-27	30-31	26-27
3	20-21	22-34	19-20	23-24	22-23
4	13-14	15-16	12-13	14-15	16-17
5	-	-	-	10-11	10-11
6	-	10-11	-	14-15	11-12

Как можно видеть из приведенных данных, все исследованные образцы обладали антимикробной активностью образцов в отношении тест-микроорганизмов, однако эта активность ожидаемо снижалась по мере роста среднего размера частиц гидрозоля и была обусловлена, преимущественно, наличием в составе дисперсии фракции частиц с размерами до 50 нм.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе изучен процесс формирования наночастиц металлического серебра в растворах поливинилового спирта и хитозана и выявлены условия, позволяющие получать системы, характеризующиеся высокой антимикробной способностью.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 3 Хорошее здоровье и благополучие.

Список литературы

1. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы //Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 3, – С. 242-269.
2. Evanoff D., Chumanov G. Size-controlled synthesis of nanoparticles. 1. "Silver-only" aqueous suspensions via hydrogen reduction //J. Phys. Chem.B. – 2004. – V. 108. – P. 13948-13956.
3. El-Ghamry M., Frei R. Spectrophotometric determination of trace amounts of silver (I) //Analytical Chemistry – 1968. – V. 40. – P. 1986-1990.
4. Slistan-Grijalva A., Herrera-Urbina R., Rivas-Silva J., Ávalos-Borja M., Castellón-Barraza F., Posada-Amarillas A. Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol //Physica E. – 2005. – V. 27. – P. 104-112.
5. Noguez C. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment //J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – P. 3806-3819.

УДК 550.42

Чикин Д.В., Абунаева Л.З., Карташова Н.В., Петров М.М.

АНТРАХИНОН-ВАНАДИЕВАЯ ПРОТОЧНАЯ РЕДОКС-БАТАРЕЯ: ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ РАЗРЯДНОЙ ЯЧЕЙКИ И СОСТАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Чикин Дмитрий Владимирович – магистрант 2-го года обучения научно-образовательной лаборатории «Электроактивные Материалы и Химические Источники Тока»; allies330@gmail.com.

Абунаева Лилия Захаровна – ассистент научно-образовательной лаборатории «Электроактивные Материалы и Химические Источники Тока»;

Карташова Наталья Витальевна – ассистент научно-образовательной лаборатории «Электроактивные Материалы и Химические Источники Тока»;

Петров Михаил Михайлович – кандидат физико-математических наук, заведующий научно-образовательной лабораторией «Электроактивные Материалы и Химические Источники Тока».

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

Данная работа посвящена изучению неочищенных смесей продуктов сульфирования антрахинона олеумом в качестве дешевого органического электроактивного компонента отрицательного полупространства для антрахинон-ванадиевой проточной редокс-батареи и оптимизации различных параметров антрахинон-ванадиевой ячейки и условий проведения электрохимических испытаний.

Ключевые слова: проточные редокс-батареи, органический неголит, сульфопроизводные антрахинона.

ANTHRAQUINONE-VANADIUM REDOX FLOW BATTERY: OPTIMIZATION OF THE DISCHARGE CELL DESIGN AND ELECTROLYTE COMPOSITIONS

Chikin D.V., Abunaeva L.Z., Kartashova N.V., Petrov M.M.

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

This paper is dedicated to the study of crude anthraquinone sulfonation products mixture as an inexpensive organic electroactive component of the negative half-cell for an anthraquinone-vanadium redox flow battery and to the optimization of various parameters of the anthraquinone-vanadium cell and conditions for electrochemical tests.

Key words: redox flow batteries, organic negolyte, anthraquinone sulfonation derivatives.

Введение

Проточные редокс-батареи считаются одной из самых перспективных технологий для создания накопителей электроэнергии, работающих в узлах распределённых энергосетей, балансирующих уровни потребления и производства электроэнергии [1]. Среди них особенно интересны антрахинон-бромные ПРБ (АБПРБ), которые демонстрируют высокие ключевые характеристики [2], и в перспективе используют только доступное и недорогое сырье. Однако существует фундаментальный недостаток АБПРБ: в процессе ее работы молекулярный бром проникает в отрицательную полуячейку, что приводит к снижению фарадеевской и энергетической эффективности батареи, а также постепенному снижению емкости АБПРБ из-за разбаланса.

Одно из возможных решений – это использование другого посолита, например, на основе солей ванадия. В научной литературе к данному моменту известна только одна попытка создания антрахинон-ванадиевой ПРБ (АВПРБ) [3], в которой описывается антрахинон-ванадиевый стэк общей мощностью 9 Вт. Это может объясняться прежде всего недостаточной мотивацией данного направления, поскольку органические электролиты ПРБ были призваны стать доступной заменой именно ванадиевых электролитов, цена которых неуклонно растёт.

Однако, с фундаментальной точки зрения создание АВПРБ вполне возможно. Более того, поскольку стандартный потенциал редокс-пары V^{+4}/V^{+5} (+1,00 В отн. стандартного водородного электрода - СВЭ) близок к стандартному потенциалу редокс-пары Vr^{-}/Vr_2

(+1,09 В отн. СВЭ), поведение АВПРБ не должно принципиально отличаться от поведения АБПРБ за исключением того, что соединения ванадия менее склонны к паразитному кроссоверу.

За недостатком систематических работ, посвященных АВПРБ, предложенная работа ставила перед собой цель в оптимизации составов посолита АВПРБ (концентрация ванадиевой соли, концентрация фоновой кислоты), конструкции разрядной ячейки (электродный материал, материал мембраны, тип проточных полей), а также условий работы (пределов по циклированию, плотности тока). При этом в качестве неголита использовались смеси сульфопроизводных антрахинона, полученные за счёт простой реакции сульфирования антрахинона олеумом. Ранее было показано, что такая смесь сульфопроизводных антрахинона (далее – смесь СА) обладает хорошей редокс-стабильностью [4].

Экспериментальная часть

Синтез смеси СА проводился при следующих условиях: соотношение олеум:антрахинон (по массе): 1:3; температура – 160-170 °С; время проведения сульфирования – 2 часа. Состав смеси был охарактеризован с помощью методов кулонометрии, оптической спектрофотометрии, окислительно-восстановительного титрования и спектроскопии ядерно-магнитного резонанса. По совокупности результатов был получен следующий состав: 0,18 М 2,7-AQDS, 0,18 М 2,6-AQDS, 0,01 М AQS, 2,15 М H_2SO_4 .

Ключевые эксперименты по оптимизации АВПРБ систематизированы в таблице 1.

Таблица 1. Начальные условия испытаний ячеек и полученные характеристики

№	Посолит		Неголит		Разрядная ячейка				
	Состав	Объем, мл	Состав	Объем, мл	Мембрана	Тип проточного поля	Электродный материал	Скорость прокачки электролита, мл/мин	
1	1M VOSO ₄ в 1M H ₂ SO ₄	40	Смесь СА	25	Nafion 211	EPL (графлекс)	Углеродный войлок	100	
2	1M VOSO ₄ в 4M H ₂ SO ₄	40	Смесь СА	25	Nafion 211	EPL (графлекс)		100	
3	1M VOSO ₄ в 4M H ₂ SO ₄	40	Смесь СА	25	GEK 103	Serpentine (графлекс)		60	
								80	
								100	
4	1M VOSO ₄ в 4M H ₂ SO ₄	40	Смесь СА	25	GEK 103	EPL (графлекс)		120	
								60	
								80	
5	1M VOSO ₄ в 2M H ₂ SO ₄	40	Смесь СА	25	GEK 103	EPL (графлекс)		100	
							100		
№	Потенциал разомкнутой цепи (СЗБ 100), мВ	P _{max} (СЗБ 100), мВт/см ²	P _{max} (СЗБ 50), мВт/см ²	Условия циклирования		Глубина использования электролита (цикл 2), %	Кулоновская эффективность (цикл 2), %	Энергетическая эффективность (цикл 2), %	Сохранение емкости (последний цикл), %
				Пределы, В	Плотность тока, мА/см ²				
1	-	-	88	[0; 1,3]	75	88	94,3	61,9	93,3 (цикл 21)
2	1070	-	60	-					
3	1111	-	94	-					
			96						
			100						
			105						
4	1120	298	129	[0; 1,3]	75	92,2	97,1	72,1	97,1 (цикл 10)
			131						
			131						
			132						
5	1046	-	80	-					

Из таблицы можно выделить следующие ключевые закономерности:

- Использование более тонкой ионселективной мембраны Nafion 211 вместо GEK 103 приводит к значительному ухудшению энергетической эффективности и коэффициенту удержания ёмкости;
- Проточное поле EPL обеспечивает более равномерное распределение электролита по электродной поверхности, что приводит к улучшению ключевых метрик;
- Понижение концентрации серной кислоты в посолите положительно сказывается на стабильности системы, т.к. снижает темпы кроссовера жидкости вследствие осмотического дисбаланса, однако одновременно это сильно понижает стабильность системы из-за ухудшения проводимости посолита по протонам, в то время как реакции в положительной и отрицательной полужайках балансируются как раз потоком протонов;

- Повышение скорости прокачки электролита вплоть до 100 мл/мин приводит к повышению удельной мощности системы.

Наилучшие результаты были получены для конфигурации ячейки с мембраной GEK 103 и с проточным полем типа EPL при следующих условиях циклирования: пределы по напряжению от 0 до 1,3 В и плотность тока 75 мА/см². Разрядная мощность при СЗБ 100% и скорости прокачки электролита 100 мл/мин составила 298 мВт/см², при СЗБ 50% – 131 мВт/см². Глубина использования электролита была 92,2 %, коэффициент удержания ёмкости – 97,1 %. Кулоновская и энергетическая эффективности составили 97,1 % и 72,1 %, соответственно.

На рис. 1 приведены вольтамперная характеристика (ВАХ) и мощностная кривая при СЗБ 100% для описанной выше конфигурации. По виду ВАХ виден омический контроль, и наблюдаются активационные и диффузионные потери.

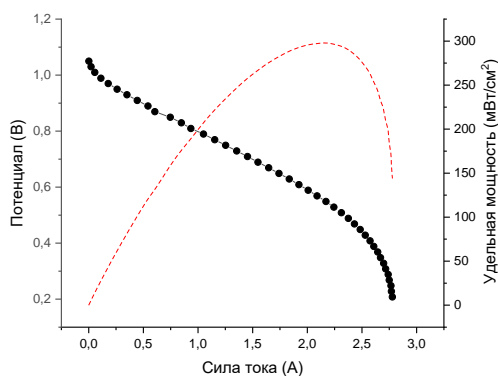


Рис. 1. Поляризационная кривая (сплошная линия) и зависимость мощности от силы тока (пунктирная линия) для АВПРБ, использующей в качестве неголита смесь СА. СЗБ 100%

На рис. 2 изображены заряд-разрядные кривые циклических испытаний ячейки с вышеописанной конфигурацией.

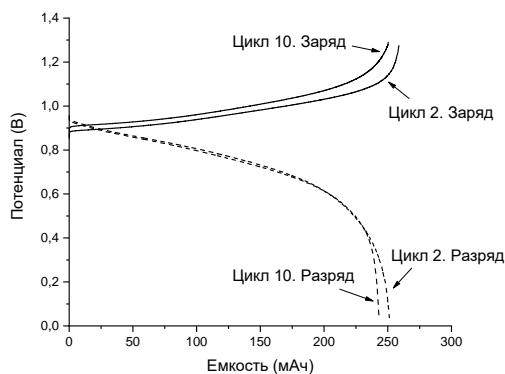


Рис. 2. Результаты циклических заряд-разрядных испытаний АВПРБ, использующей в качестве неголита смесь СА. Зарядные (сплошные линии) и разрядные кривые (пунктирные линии), построенные для второго и десятого циклов испытаний

Заключение

Таким образом, с использованием в качестве неголита смеси СА были оптимизированы конструкция и условия работы АВПРБ. Полученные результаты показывают перспективность данного решения для создания новых накопителей энергии.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 7 Недорогостоящая и чистая энергия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00290.

Список литературы

1. Петров М.М., Модестов А.Д., Конев Д.В., Антипов А.Е., Локтионов П.А., Пичугов Р.Д., Карташова Н.В., Глазков А.Т., Абунаева Л.З., Андреев В.Н., Воротынцев М.А. Проточные редокс-батареи: место в современной структуре электроэнергетики и сравнительные характеристики основных типов // *Успехи Химии*. – 2021. – 90 (6) – С. 677-702.
2. Huskinson B., Marshak M., Suh C., Er S., Gerhardt M., Galvin C., Chen X., Aspuru-Guzik A., Gordon R., Aziz M. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery // *Nature*. – 2014. – 505 (7482) – P. 195-198.
3. Lee W., Park G., Kim Y., Chang D., Kwon Y. Nine watt – Level aqueous organic redox flow battery stack using anthraquinone and vanadium as redox couple // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – 398 – P. 125610.
4. Mazur P., Charvat J., Mrlik J., Pocedic J., Akerman J., Kubac L., Rehakova B., Kosek J. Evaluation of electrochemical stability of sulfonated anthraquinone-based acidic electrolyte for redox flow battery application // *Molecules*. – 2021. – 26 (9) – P. 2484.

**«3-я Конференция обучающихся факультета цифровых технологий
и химического инжиниринга»**

УДК 667.644

Артемьева У.В., Зубарев А.М.

АНАЛИЗ СПОСОБОВ СОЗДАНИЯ ПОРОШКОВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Артемьева Ульяна Валерьевна – бакалавр кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; Ulyka00@mail.ru

Зубарев Андрей Михайлович – ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены способы создания порошковых лакокрасочных покрытий. Рассмотрены факторы, влияющие на выбор метода нанесения покрытия. Проведен сравнительный анализ достоинств и недостатков одних из самых распространенных методов нанесения покрытий, а именно электростатического распыления и погружения в псевдооживленный слой.

Ключевые слова: порошковые лакокрасочные покрытия, псевдооживленный слой, электростатическое распыление, сравнение способов нанесения.

ANALYSIS OF METHODS FOR CREATING POWDER COATINGS

Artemyeva U.V., Zubarev A.M.

Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia, 125047, Miusskaya Square, 9.

The article discusses the methods of creating powder coatings. The factors influencing the choice of the coating method are considered. A comparative analysis of the advantages and disadvantages of one of the most common coating methods, namely electrostatic spraying and immersion in a fluidized bed, has been carried out.

Keywords: powder coatings, fluidized bed, electrostatic spraying, comparison of application methods.

Введение

В настоящее время существует большое количество способов нанесения лакокрасочных материалов, что привело к возникновению новых методов нанесения. Способы нанесения и оборудование для жидких красок сильно отличаются для получения покрытий из порошковых материалов. В связи с этим были разработаны соответствующие методы и оборудование для нанесения порошковых красок.

Теоретическая часть

Разработка технологического процесса окрашивания требует особых знаний в области лакокрасочных материалов и покрытий, техники их нанесения, процессов отверждения и подготовки поверхности.

Выбор метода нанесения зависит от ряда факторов, представленных на рисунке 1, а также ограничений по оборудованию [1].

Порошковая окраска — это сухой финишный процесс с использованием мелко измельченных частиц пигмента и смолы. Эти частицы обычно электростатически заряжаются и распыляются на электрически заземленные изделия.

Применяются два распространенных способа нанесения порошкового покрытия:

- Электростатический спрей
- Погружение в псевдооживленный слой

Существует также несколько иных процессов, которые были разработаны, но они используются гораздо реже [2].

Электростатическое распыление

Метод электростатического распыления использует порошково-воздушную смесь из небольшого псевдооживленного слоя в приемнике подачи порошка. Порошок подается по шлангу к

электростатическому распылителю, который имеет заряженный электрод в сопле, который питается от высоковольтного источника постоянного тока (рис. 2).



Рис. 1 Факторы, влияющие на выбор технологии получения лакокрасочных покрытий

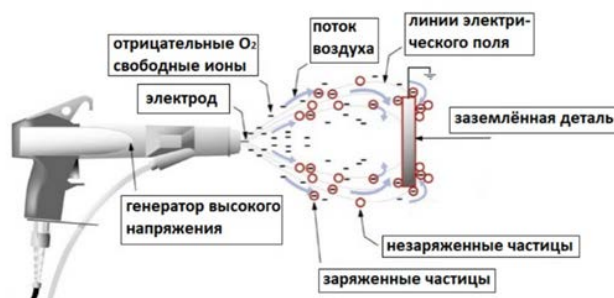


Рис. 2 Схема работы электростатического распылителя

Порошковый пистолет, может быть, ручным или автоматическим, фиксированным или возвратно-поступательным и устанавливаться на одной или обеих сторонах конвейерной распылительной кабины.

При нанесении порошковых покрытий электростатическим распылением используются резервуары для утилизации излишнего распыления. Далее данный порошок используется вторично для того, чтобы значительно повысить высокую эффективность переноса порошкового покрытия.

Псевдооживленный слой

Процесс нанесения покрытия в псевдооживленном слое представляет из себя простой процесс погружения, который делится на обычный и электростатический.

Обычный процесс с псевдооживленным слоем:

Данный процесс происходит в резервуаре в пористом основании. Через пористый слой равномерно подается воздух низкого давления. Поднимающийся воздух охватывает и суспендирует мелкодисперсные частички полимерного порошка, от чего порошково-воздушная смесь напоминает кипящую жидкость, как показано на рисунке 3.

Процесс электростатического псевдооживленного слоя. Данный процесс протекает с высоковольтной линией постоянного тока,

установленной над пористым слоем для зарядки измельченных частиц.

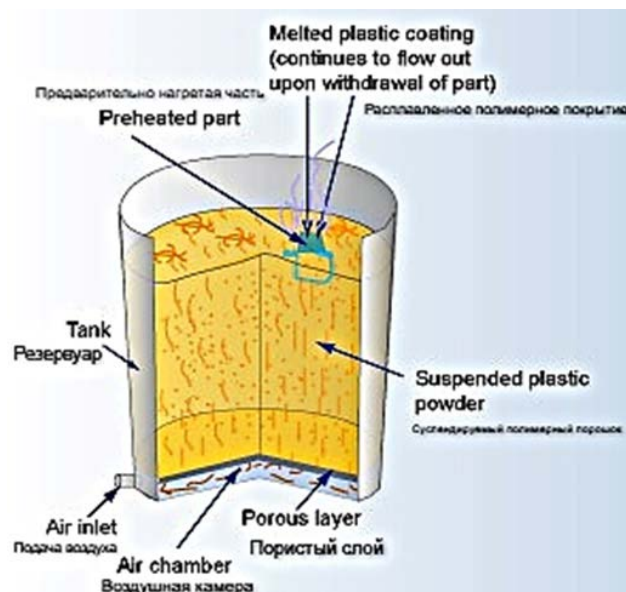


Рис. 3 Обычный процесс в псевдооживленном слое

После этого частицы отталкиваются от решетки воздушной камеры, тем самым отдаляясь друг друга, образуя облако порошка. Эти электростатически заряженные частицы притягиваются и покрывают изделия, которые имеют потенциал заземления [3].

Таблица 1

Сравнение способов нанесения порошковых покрытий

Электростатическое распыление		Погружение в псевдооживленный слой	
Достоинства	Недостатки	Достоинства	Недостатки
-Высокая эффективность зарядки почти всех порошковых красок; -Высокая производительность при окрашивании больших поверхностей; -Относительно низкая чувствительность к влажности окружающего воздуха; -Подходит для нанесения покрытий с различными эффектами (металлика и т.д.).	-Сложность и повышенная стоимость окрасочной аппаратуры; -Некоторые ограничения в использовании лакокрасочных материалов.	-Отсутствие предварительного нагрева; -Снижение потерь порошкового материала; -Получения равномерных покрытий на сложной конфигурации; -Возможность автоматизации процесса; -Универсальность и высокая производительность; -Экологическая чистота; -Сведение к минимуму пожаро- и взрывоопасность.	- Большой объем порошка; -Невозможность окрасить тонкий материал.

Заключение

Исходя из проведенного анализа, можно сделать вывод, что метод электростатического распыления не сильно уступает погружению в псевдооживленный слой т.к. толщина при электростатическом распылении может быть достигнута в псевдооживленном слое.

Таким образом, в первую очередь при выборе способа нанесения порошкового покрытия стоит исходить из экономических соображений, к примеру, стоимость оборудования для псевдооживленного слоя в 1,5 раза дешевле, чем для электростатического распыления при минимальной разнице времени создания покрытия и эксплуатационных расходах.

Список литературы

1. Основы проектирования окрасочных производств. учеб. пособие / В. В. Меньшиков, Б. Б. Богомолов, Е. Д. Быков, Ю. М. Аверина, Е. О. Рыбина, м А. Ю. Курбатов – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 132 с.
2. Материаловедение для транспортного машиностроения: Учебное пособие // Э.Р. Галимов, Л.В. Тарасенко, М.В. Учникова, А.Л. Абдулин– СПб.: Издательство «Лань», 2021 – 448 с.
3. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебник для вузов. - 3-е изд., перераб. – Санкт-Петербург.: ХИМИЗДАТ, 2008. - 448 с. - ISBN 978-5-93808-160-4. - Текст : непосредственный.

УДК 544.774.2

Гордионок И.А., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ХОДЕ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

Гордионок Ирина Андреевна – студент бакалавр 3 курса факультета цифровых технологий и химического инженеринга; irina.gordionok@yandex.ru;

Сулова Екатерина Николаевна – аспирант 2 года обучения факультета цифровых технологий и химического инженеринга, заведующий лабораторией кафедры химического и фармацевтического инженеринга РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Лебедев Артем Евгеньевич – к.т.н., старший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инженеринга РХТУ им. Д. И. Менделеева.

В статье представлены результаты экспериментального исследования процесса гелеобразования в среде диоксида углерода. В ходе работы варьировались параметры процесса, а именно концентрации исходного вещества (альгината натрия) и сшивающего агента (CaCO_3). Исследованы физико-химические и структурные свойства полученных аэрогелей на основе альгината натрия.

Ключевые слова: аэрогель, гелеобразование, альгинат натрия, сшивающий агент, сверхкритическая сушка

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF GELATION UNDER PRESSURE DURING THE PRODUCTION OF AEROGELS BASED ON SODIUM ALGINATE

Gordionok I.A., Suslova E.N., Lebedev A.E.

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

The article presents the results of an experimental study of the gelation process in a carbon dioxide medium. During the work, the process parameters varied, namely the concentrations of the starting substance (sodium alginate) and the crosslinking agent (CaCO_3). The physicochemical and structural properties of the obtained aerogels based on sodium alginate are investigated.

Keywords: aerogel, gel formation, sodium alginate, crosslinking agent, supercritical drying

Введение

Аэрогели представляют собой твёрдые вещества, которые имеют высокую пористость и развитую поверхность [1]. Благодаря данным уникальным свойствам, они являются эффективными сорбционными материалами с низкой плотностью и теплопроводностью. Аэрогели могут быть получены на основе органических веществ, таких как альгинат натрия. Благодаря этому аэрогели на основе альгината натрия являются нетоксичными и безопасными для человека. В связи с этим их можно использовать в пищевой промышленности в качестве интеллектуальной упаковки пищевых продуктов, которая включает в себя натуральные и технологические решения для обеспечения сохранности продуктов. К тому же перспективно применение аэрогелей на основе альгината натрия в медицине в качестве матриц-носителей активных веществ при производстве лекарств [2].

Альгинат натрия представляет собой природный анионный полисахаридный сополимер β -D-маннуроновой кислоты и α -L-гулууроновой кислоты, который может быть получен как из бурых водорослей, так и из бактериальных источников. Одной из особенностей альгинатных цепей является их способность образовывать гели в реакциях с ионами двухвалентных металлов [3]. В связи с этим можно производить гели на основе альгината натрия с последующей их сверхкритической сушкой для получения органических аэрогелей. [4].

Процесс гелеобразования происходит путём прокапывания раствора альгината натрия в сшивающий агент – хлорид кальция (CaCl_2). После попадания капель в CaCl_2 происходит гелеобразование сферических частиц. После формирования частиц их выдерживают в растворе CaCl_2 в течение 24 часов для полного завершения процесса гелеобразования. Затем проходит замена растворителя в гелях и их сверхкритическая сушка. Но с помощью данного метода можно получать только гели в виде сферических частиц. В данной работе предлагается проводить процесс гелеобразования в среде диоксида углерода. Для этого в исходный раствор альгината натрия добавляют сшивающий агент, который не взаимодействует с исходным раствором, а активируется только в среде диоксида углерода под давлением. В таком случае, в качестве сшивающего агента был выбран карбонат кальция (CaCO_3), так как он не растворим в водном растворе альгината натрия, но в среде диоксида углерода диссоциирует на катионы кальция, образующие связь с альгинатными цепями. Таким образом, можно получить гели различной формы, не отличающиеся по своим свойствам от гелей, полученных капельным методом [5].

Экспериментальная часть

Были приготовлены водные растворы альгината натрия с различной массовой концентрацией исходного вещества. Растворы оставляли при перемешивании на магнитной мешалке в течение 24

часов. Затем растворы альгината натрия смешивали в нужных пропорциях с мелкодисперсным карбонатом кальция на гомогенизаторе в течение 10 минут со скоростью 1800-1900 об/мин. Концентрации карбоната кальция и альгината натрия варьировались в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1. Варьируемые концентрации исходных веществ

Образец	Массовая концентрация AlgNa, %	Масса CaCO ₃ , г
1 – 1	1	0.1830
2 – 1	2	0.3660
2 – 0.5	2	0.0915

Далее, полученные растворы перемещали в чашки Петри и оставляли в автоклаве высокого давления объёмом 2 литра при давлении 50 бар и при комнатной температуре. Давление и температуру поддерживали в течение суток, а затем медленно сбрасывали давление – 10 бар/час. Полученные гели (рис.1) перемещали в дистиллированную воду и

затем проводили ступенчатую замену растворителя с постепенным повышением концентрации изопропилового спирта: 10–30–50–70–90–100–100 масс.%. После была проведена сверхкритическая сушка гелей при температуре 40 °С, давлении 120 бар и массовом расходе диоксида углерода 500 г/ч. Полученный гели и аэрогели после сверхкритической сушки представлены на рисунке 1.

В лаборатории кафедры ХФИ РХТУ им. Д.И. Менделеева была проведена азотная порометрия образцов, с помощью которой были определены удельная площадь поверхности по методу Брунауэра (БЭТ), распределения пор по размерам, средний диаметр и объём пор по методу Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ). Измерения истинная плотность образцов и изображения СЭМ выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009. Свойства и изображения поверхности полученных аэрогелей приведены в таблице 2 и на рисунке 2.

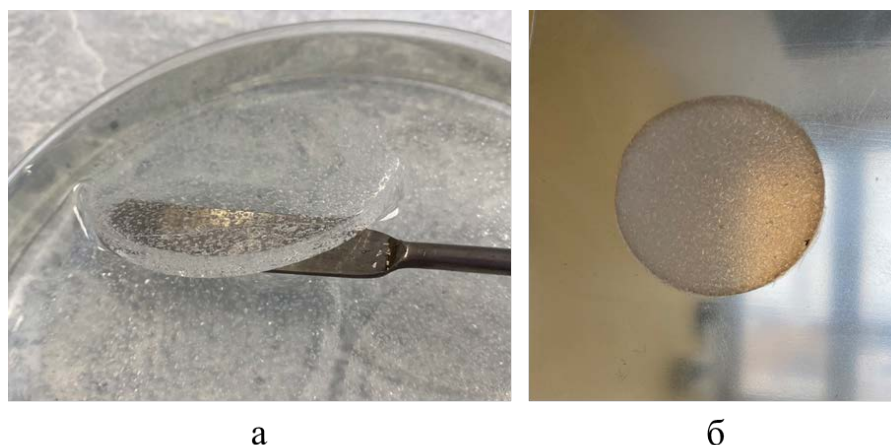


Рис. 1. Гель на основе альгината натрия, полученный с помощью процесса гелеобразования под давлением, (а) и аэрогель на его основе (б)

Таблица 2. Физико-химические и структурные характеристики образцов

Образец	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	L, %	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	D, нм	$V_{\text{ВЛН}}$, см ³ /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	ϕ
1 – 1	0.076	23.1	460.4	21.9	3.4	0.0206	2.316	0.97
2 – 1	0.068	42.2	460.9	17.1	3.4	0.0433	1.743	0.96
2 – 0.5	0.087	33.5	397.0	17.1	2.4	0.0373	1.715	0.95

где $\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность, г/см³; L – линейная усадка аэрогеля, %; $S_{\text{уд}}$ – площадь удельной поверхности, м²/г; D – средний диаметр пор, нм; $V_{\text{ВЛН}}$ – объём пор по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВЛН), см³/г; $V_{\text{пор}}$ – общий объём пор, см³/г; $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность, г/см³; ϕ – пористость.

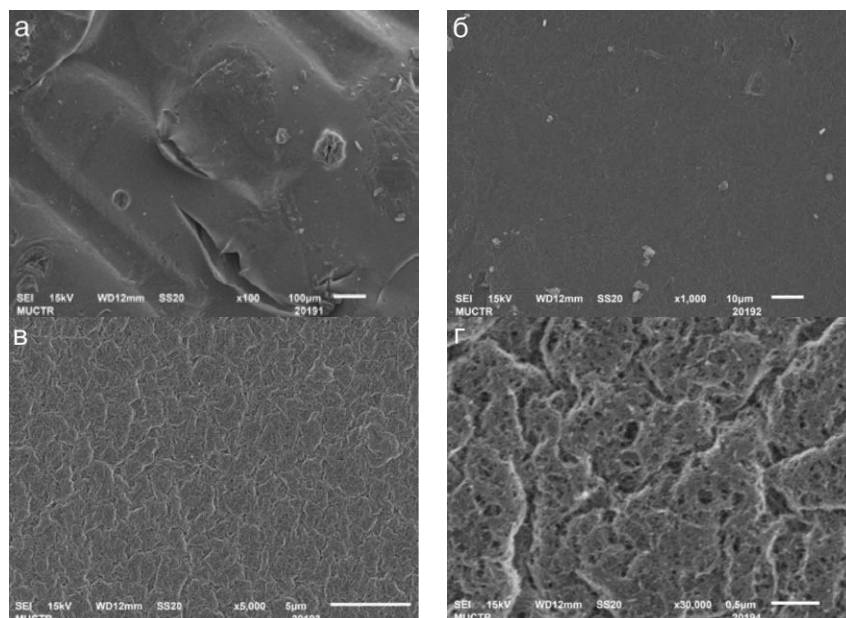


Рис.2. Изображение СЭМ образца 1-1 при увеличении: а – в 100 раз; б – в 1000 раз; в – в 5000 раз; з – в 30000 раз

По полученным снимкам видно, что образцы имеют развитую пористую структуру. При увеличении изображений в 30000 раз видно, что аэрогели на основе альгината натрия имеют сплошную поверхность с макропорами в виде каналов и полостей размером от 0.1 до 0.5 мкм.

Анализируя результаты, представленные в таблице 1, можно сделать вывод, что концентрации исходного вещества и сшивающего агента не влияют на пористость, удельную площадь поверхности, диаметр и объем пор полученных материалов. Также можно сделать вывод, что истинная плотность образцов снижается с увеличением концентрации исходного альгината натрия. Возможно, это связано с механизмом образования альгинатных цепей и фибрилл на их основе.

Результаты

Были получены аэрогели на основе альгината натрия с помощью процесса гелеобразования под давлением. По свойствам полученных аэрогелей можно сделать вывод о том, что с помощью предложенного метода гелеобразования под давлением можно произвести материалы с пористостью 95-97%. К тому же, данный метод имеет преимущество, а именно возможность производства аэрогелей различной формы. Кроме того, процесс гелеобразования под давлением можно объединить со стадиями замены растворителя и сверхкритической сушки в одном аппарате для

оптимизации процессов получения аэрогелей на основе альгината натрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Список литературы

1. Aerogels Handbook. 2011th edition / ed. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. New York: Springer, 2011. 963 p.
2. Itoh Y. Dimer–Dimer Interaction of the Bacterial Selenocysteine Synthase SelA Promotes Functional Active-Site Formation and Catalytic Specificity. P. 13.
3. Gurikov P. et al. A novel approach to alginate aerogels: carbon dioxide induced gelation // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 11. P. 7812–7818.
4. Lovskaya D.D., Lebedev A.E., Menshutina N.V. Aerogels as drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluations // The Journal of Supercritical Fluids. 2015. Vol. 106. P. 115–121.
5. Guastaferrero M., Reverchon E., Baldino L. Agarose, Alginate and Chitosan Nanostructured Aerogels for Pharmaceutical Applications: A Short Review // Front. Bioeng. Biotechnol. Frontiers, 2021. Vol. 0.

УДК 66.094.258.097

Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шевченко А.А., Кондрашина Л.А.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНЫХ ТЕСТОВ В СРЕДЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ MOODLE

Писаренко Елена Витальевна – доктор технических наук, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: evpisarenko@mail.ru;

Пономарев Андрей Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН;

Шевченко Анна Анатольевна – аспирантка 1 года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Кондрашина Людмила Андреевна – студентка 4 курса бакалавриата кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

ФГБУН «ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН»,

Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28.

Проведен анализ различных LMS-платформ электронного дистанционного образования. Выбрана модульная объектно-ориентированная среда Moodle для создания дистанционного образовательного курса. Разработаны компьютерные тесты входного (pre-lecture quiz), промежуточного (post-lecture quiz, homework assignments, problem sets) и итогового контроля (final test) знаний студентов по дисциплине «Макрокинетика химических процессов». Приведены примеры моделирования гетерогенно-каталитических процессов гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции пирогаза, дегидрирования пропана в пропилен, паровой и окислительной конверсии метанола в водород на различных нанокатализаторах.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, нанокатализаторы, Moodle, дистанционное обучение, моделирование.

MODELING OF HETEROGENEOUS-CATALYTIC PROCESSES AND DEVELOPMENT OF COMPUTER TESTS IN THE MOODLE DISTANCE LEARNING ENVIRONMENT

Pisarenko E.V.¹, Ponomarev A.B.², Shevchenko A.A.¹, Kondrashina L.A.¹

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

² Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia.

The analysis of various LMS-platforms of electronic distance education was carried out. The modular object-oriented environment Moodle was chosen to develop a distance learning course. Computer tests of input (pre-lecture quiz), intermediate (post-lecture quiz, homework assignments, problem sets) and final control (final test) of students' progress in the discipline "Macrokinetics of Chemical Processes" have been developed. Examples of modeling heterogeneous catalytic processes of acetylene hydrogenation in the ethane-ethylene fraction of pyrogas, propane dehydrogenation to propylene, and steam and oxidative methanol reforming to hydrogen over various nanocatalysts were considered.

Keywords: heterogeneous catalysis, nanocatalysts, Moodle, distance learning, modeling.

В настоящее время дистанционные образовательные технологии играют исключительно важную роль в процессе подготовки высококвалифицированных кадров. LMS (Learning Management System, с англ. система управления обучением) — это база учебных материалов доступ к которым можно получить с любого устройства и в любой точке мира. Основными достоинствами LMS-платформ являются: свобода доступа; снижение затрат на обучение; гибкость обучения; потенциально равные возможности обучения; возможность определения объективных критериев оценки знаний. Проанализированы различные платформы электронного дистанционного образования: Moodle, Open Edx, Canvas, Ё-Стади, ISpring, Dokeos, Lams, Olat, Eledge, Colloquia, Claroline LMS, ATutor, ILIAS, OpenLMS, Open ACS, TheManhattanvirtualClassroom, DodeboLMS, Acollab.

Проведено сравнение технических параметров платформ, включающих рейтинг трафиков, наличие лицензии, удобство интерфейса, русификацию, поддержку SCORM/IMS, СУБД, требования к операционной системе, техническую поддержку, стоимость услуг пользования платформой за 1 год, стоимость дополнительных сервисов, функциональность (возможность одновременного доступа пользователей), наличие отдельных кабинетов, отчетность, разграничение прав пользователей. Некоторые платформы дистанционного обучения Dokeos, LAMS, ELEDGE, Colloquia, OpenLMS, TheManhattanvirtualClassroom, DodeboLMS, Acollab не поддерживают русский язык. LMS-платформы, такие как Claroline, ATutor и ILIAS отстают по ряду технических характеристик, а именно: по критерию развития отчетности и по критерию системы проверки знаний. Среди

рассмотренных платформ, Moodle (Modular Object-Oriented Dynamic Learning Environment) является одной из наиболее популярных платформ дистанционного обучения – она бесплатна, включает в себя множество полезных модулей и подходит не только для обучения студентов, но и сотрудников различных предприятий.

Преимущества платформы Moodle: удобные плагины для функционала; открытый код; развитая интеграция с популярными сервисами; поддержка современных стандартов дистанционного обучения; возможность добавления контента; развитая система отчетности. Платформа Moodle обеспечивает несколько уровней доступа: Administrator (администратор) – обеспечивает управление и контроль за внешним видом сайта, дает доступ к обучающим курсам, Course creator (создатель курса), Teacher (учитель) – преподаватель, который ведет курс, Student (студент) – пользователь платформы, Guest (гость) – незарегистрированный пользователь. Основная функция Moodle – образовательная, она содержит большой набор элементов курса, среди которых можно выделить следующие основные категории:

- создание и совместное использование баз данных;
- организация комплекса учебных материалов (уроков);
- общение и обмен идеями (в чатах, форумах, новостях);
- сотрудничество путем создания общих знаний (глоссарий, вики);
- оценка успеваемости учащихся (выбор, викторина, опрос и обратная связь);
- возможность повторного использования учебных ресурсов.

Модульная объектно-ориентированная среда дистанционного обучения Moodle была использована для создания дистанционного образовательного курса «Макрокинетика химических процессов». В каждом разделе курса содержится глоссарий с необходимыми терминами (glossary), анкетный опрос (pre-lecture quiz) для входного контроля знаний студентов, презентации и конспекты лекций (presentation and lecture notes), задачи с решениями на семинаре (problem sets), задачи для самоконтроля студентов (homework assignments) и тесты (post-lecture quiz) для проверки знаний студентов по данному разделу дисциплины (выходной контроль), представленные на рисунке 1 на примере первого раздела дисциплины P1.

Разработанные анкетные опросы (pre-lecture quiz) для входного контроля знаний студентов предусматривают тестирование студентов с целью проверки базовых знаний, необходимых для успешного освоения дисциплины. В разделе презентации и конспекты лекций (presentation and lecture notes) студенты могут ознакомиться с содержанием предстоящей лекции и посмотреть дополнительные видеоматериалы. Также в каждом разделе дисциплины представлены задачи с

решениями (problem sets), которые студенты могут использовать в качестве вспомогательных материалов при выполнении последующих заданий для самоконтроля (homework assignments). По завершении каждого раздела проводится промежуточное тестирование студентов (post-lecture quiz) для выявления прогресса студентов в освоении разделов данной дисциплины.

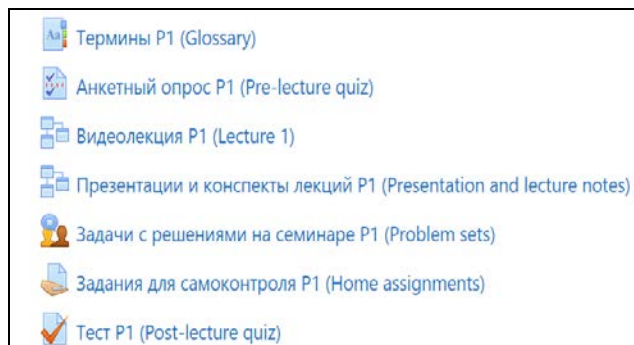


Рисунок 1. Структура разделов дисциплины «Макрокинетика химических процессов»

На рисунке 2 представлено оформление раздела «Построение кинетических моделей сложных многомаршрутных химических реакций». Приведен пример задания промежуточного контроля студентов.

Рассмотрены примеры построения кинетических моделей сложных многомаршрутных химических реакций на ряде практических примеров: конкурирующих механизмов реакции гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции газов пиролиза на Pd-катализаторах корочкового типа [1], конкурирующих механизмов реакции дегидрирования пропана на Pt-содержащих нанокатализаторах на основе цеолитов типа MFI [2-3], конкурирующих механизмов реакции гидроизомеризации n-гексана на нанокатализаторах Pt-BEA [4-5], конкурирующих механизмов реакции паровой и окислительной конверсии метанола в водород на медноцинковых катализаторах.

Определение механизма и кинетики сложной каталитической реакции проводили по следующей схеме:

- качественный анализ конкурирующих механизмов протекания каталитической реакции;
- построение кинетической модели с использованием методов Боденштейна или Хориути для каждого из конкурирующих механизмов реакции;
- планирование стартовых и прецизионных экспериментов с целью получения оценок кинетических констант моделей;
- проверка адекватности конкурирующих кинетических моделей экспериментальным данным;
- дискриминация моделей, планирование дискриминирующего эксперимента;
- выбор механизма реакции и кинетической модели, наиболее точно отражающей результаты эксперимента.

study.muctr.ru/mod/quiz/view.php?id=24278

Учебный портал РХТУ Русский (ru) Писаренко Елена Витальевна

Тест P5 (Post-lecture quiz)

В каталитическом реакторе протекает реакция дегидрирования пропана в пропилен на катализаторе Pt-Sn/ZSM-5. Задан стадийный механизм реакции:

$$\text{C}_3\text{H}_8 + 3\Theta \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_{+1}} \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \Theta + 2\text{H} \cdot \Theta$$

$$\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \Theta \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_{+2}} \text{C}_3\text{H}_6 + \Theta \quad (\text{rls})$$

$$2\text{H} \cdot \Theta \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_{+3}} \text{H}_2 + 2\Theta$$

Построить кинетическую модель реакции дегидрирования пропана по методу Хориути:

1. Построить матрицу стехиометрических коэффициентов для боденштейновских и небоденштейновских веществ $B=[B_b|B_{nb}]$.
2. Определить ранг подматрицы для боденштейновских веществ (B_b).
3. Рассчитать элементы матрицы стехиометрических чисел итоговой реакции по маршруту
4. Определить ранг матрицы итоговых уравнений маршрутов (B_r).
5. Установить количество химических инвариантов для боденштейновских и небоденштейновских веществ.
6. Записать уравнения химических инвариантов для боденштейновских и небоденштейновских веществ
7. Выразить концентрации боденштейновских веществ через концентрации небоденштейновских веществ.
8. Записать кинетическую модель реакции. Указать число индивидуальных констант и число комплексов констант, подлежащих оценке, записать зависимости

Рисунок 2. Раздел «Построение кинетических моделей сложных многомаршрутных химических реакций»
Пример задания для промежуточного контроля успеваемости студентов (post-lecture quiz)

Неизвестные кинетические константы моделей оценивали с использованием методов наименьших квадратов (МНК) или максимального правдоподобия (МП). Следует отметить, что при использовании метода МП наряду с кинетическими параметрами модели оцениваются параметры плотности распределения ошибок наблюдений (дисперсии наблюдений для однооткликowych моделей или дисперсионно-ковариационная матрица ошибок наблюдений для многооткликowych моделей), что позволяет наиболее полно описать рассматриваемый процесс.

В разделе «Массо- и теплоперенос в зерне катализатора» приводятся примеры оценки

макрокинетических параметров моделей зерна катализатора: квазигомогенной, капиллярной, бидисперсной, глобулярной (Рисунок 3), а также численные методы решения уравнений моделей с использованием метода прогонки или метода ортогональных коллокаций.

На рисунке 4 приведен пример тестового задания моделирования процесса в зерне катализатора для случая мономолекулярной реакции первого порядка $A \rightarrow B$ (изотермические условия проведения процесса). Рассмотрена квазигомогенная модель зерна катализатора (в безразмерном виде) с граничными условиями Дирихле.

Параметры:

Количество реагентов: 4 Применить

Реагент: Доля:

C2H2	0,04
C2H4	0,93
C2H6	0,01
H2	0,02

Реагент	σ	$\epsilon/k, T$	$M \cdot 10^{-3}$
C2H2	4,033	231,8	26
C2H4	4,163	224,7	28
C2H6	4,443	215,7	30
H2	2,827	59,7	2

Условия проведения реакции:

Температура, °C:

от: 50 с шагом: 10

до: 150

Давление, атм: 1 Рассчитать

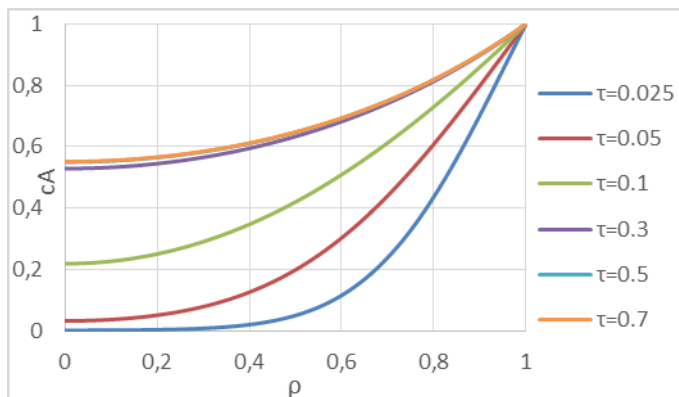
А

Реагент	$\sigma_A, \text{Å}$	$\epsilon_M/k, K$	$M_A \cdot 10^3$
C_3H_8	5,118	237,1	44
C_3H_6	4,678	298,9	42
H_2	2,827	59,7	2

T, °C	Реагент	$D_{Kn}, \text{cm}^2/\text{c}$
550	C_3H_8	0,02978
	C_3H_6	0,03048
	H_2	0,13969
568	C_3H_8	0,03011
	C_3H_6	0,03082
	H_2	0,14121

В

Рисунок 3. Раздел «Массо- и теплоперенос в зерне катализатора. Оценка макрокинетических параметров модели зерна» Пример программы расчета коэффициентов молекулярной и кнудсеновской диффузии для реакции гидрирования ацетилена в ЭЭФ тирозаза (А) и реакции дегидрирования пропана (В).



Результаты расчёта стационарного состояния в зерне катализатора численными методами и с использованием аналитического решения уравнений модели.

ρ	0	0,4	0,8
$\tilde{c}_A(\rho)_{ан.}$	0,551441	0,612173	0,818741
$\tilde{c}_A(\rho)_{расч}$	0,551473	0,612192	0,818749
$ \Delta\tilde{c}_A(\rho) \cdot 10^6$	31,7	19,5	8,2

Рисунок 4. Раздел «Системы газ-твердое.» Решение уравнений нестационарной квазигомогенной модели зерна катализатора с граничными условиями Дирихле методом прогонки для реакции $A \rightarrow B$, при $\phi = 2$ (модуль Тиле), шаге по времени $\Delta\tau = 10^{-4}$, по координате $\Delta\rho = 10^{-4}$

На рисунке 5 представлены результаты моделирования процесса для реакций парового (ПКМ) и окислительного риформинга метанола (ОМ) в водород при различных температурах проведения процесса. Рассмотрен пример задания для кинетической модели сложной химической реакции, учитывающей протекание в системе парового риформинга метанола, декомпозиции метанола (ДМ), паровой конверсии оксида углерода

(КВГ), окислительной конверсии метанола (ОМ) при наличии двух типов активных центров катализатора C_{S1} и C_{S1a} .

Разработаны итоговые компьютерные тесты (final quiz), каждый из которых содержит 10 заданий разной степени сложности для оценки знаний студентов по дисциплине. Некоторые задания представлены на рисунках 6 и 7.

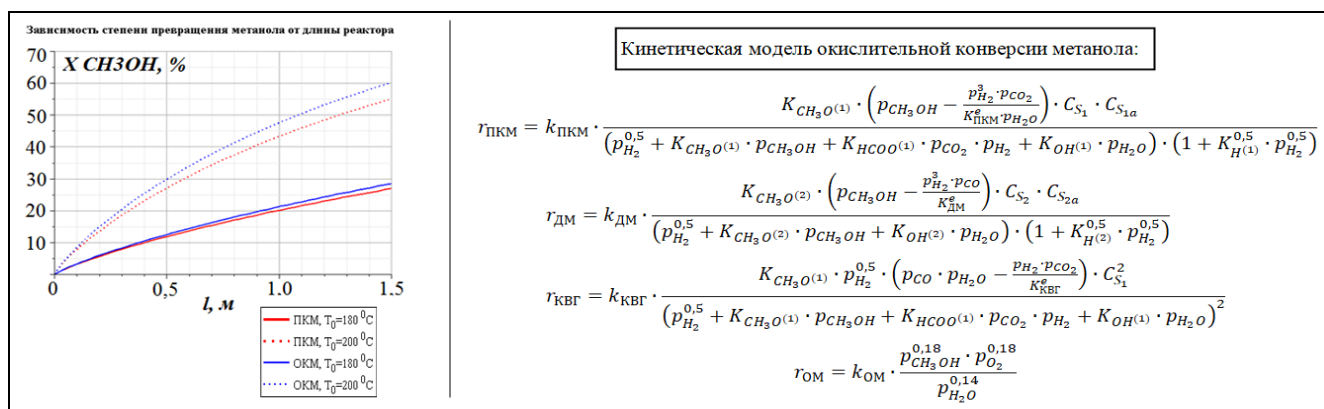


Рисунок 5. Примеры тестовых задач моделирования процесса риформинга метанола в водород (ПКМ-паровой риформинг, ОКМ-окислительный риформинг).

Вопрос 1

Пока нет ответа

Балл: 1,0

Отметить вопрос

Редактировать вопрос

Для расчета равновесных составов реакционной смеси необходимо учитывать только независимые химические реакции. Число независимых реакций определяется:

Выберите один ответ:

- a. по разнице между числом реагирующих веществ и рангом матрицы B
- b. по разнице между числом химических реакций и рангом матрицы B
- c. по рангу матрицы B (стехиометрических коэффициентов)
- d. по рангу матрицы A (структурных коэффициентов)
- e. по рангу информационной матрицы M

Навигация по тесту

Задание 1

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

Закончить попытку...

Начать новый просмотр

Рисунок 6. Примеры заданий итогового теста по дисциплине «Макрокинетика химических процессов». Задание №1.

Вопрос **4**

Пока нет ответа

Балл: 1,0

Отметить вопрос

Редактировать вопрос

В каталитическом реакторе протекает химическая реакция дегидрирования пропана в пропилен. Кинетическая модель реакции представима в виде:

$$r_{\text{ДП}} = \frac{k_1 \cdot (P_{\text{C}_3\text{H}_8} - \frac{P_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot P_{\text{H}_2}}{K})}{(1 + K_2 \cdot P_{\text{C}_3\text{H}_6} + K_3^{0.5} \cdot P_{\text{H}_2}^{0.5})^3}$$

$r_{\text{ДП}}$ – скорость реакции дегидрирования пропана, ммоль/(с·г), P_i – парциальное давление i -го компонента, атм.

Указать размерность константы адсорбционно-десорбционного равновесия.

- a. моль/(с·кг·атм)
- b. моль/(г·с)
- c. атм⁻¹
- d. ммоль/(с·г·атм)
- e. моль/(с·кг·бар)

Навигация по тесту

Задание 1

1	2	3	4	5	6	7	8
9	10						

Закончить попытку...

Начать новый просмотр

Рисунок 7. Примеры заданий итогового теста по дисциплине «Макрокинетика химических процессов». Задание №4

Разработанные тесты содержат все формы заданий в равном процентном соотношении: закрытые с одним правильным вариантом ответа, закрытые с несколькими правильными вариантами ответа, открытые, на соответствие и на установление их правильной последовательности. В тестах присутствуют задания разной степени сложности: легкие задания, среднего уровня сложности и трудные задания.

Студенты могут прислать любой файл - документы, электронные таблицы, изображения, аудио- или видео-файлы. В дополнение студент может отправить текстовый ответ, который редактируется прямо на странице задания с помощью онлайн-редактора. При просмотре сданных работ, преподаватели могут оставлять отзывы в виде текста или загружаемых в ответ файлов. Задания можно оценивать в числовой или пользовательской шкале. Также доступны методы расширенного оценивания, например, рубрики. Итоговые оценки записываются в журнал.

Тестирование позволяет с минимальными затратами времени объективно оценить знания большого количества студентов. Moodle предоставляет обширный диапазон средств для организации процесса тестирования и возможности установки целого ряда параметров: времени начала и окончания тестирования (либо времени, отведенного на прохождение теста), возможности сопровождения вопроса теста иллюстрацией (схемой, графиком, рисунком), возможности редактирования теста, изменения количества попыток тестирования, комментирования ответов студентов, составления

рейтинга по результатам тестирования (протоколы тестирования), получения результатов тестирования в удобной форме для дальнейшей обработки.

Список литературы

1. Pisarenko E.V., Ponomaryov A.B., Ilinova A.A., Pisarenko V.N. Modeling the Process of Purifying Ethylene from Acetylene Hydrocarbons over Palladium Nanocatalysts // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. V. 54, № 3, P. 446-455
2. Патент РФ 2751701 Пономарев А.Б., Смирнов А.В, Шостаковский М.В., Писаренко Е.В. Катализатор дегидрирования пропана и способ получения пропилена с его использованием. Заявл. 2020138961 от 27.11.2020, Оpubл. 15.07.2021, бюл № 20.
3. Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шостаковский М.В., Шевченко А.А. Процесс получения пропилена на высокоэффективных нанокатализаторах на основе модифицированных цеолитов типа MFI // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 3 С 89-92.
4. Pisarenko E.V., Ponomarev A.B., Pisarenko V.N. Analysis and modeling of n-hexane hydroisomerization process // Theoretical foundations of chemical engineering. 2018. V. 52. №1 P.24-34.
5. Патент РФ 2658018 Пономарев А.Б., Шостаковский М.В., Вахмистров В.Е., Ольшевская В.А., Косолапова А.П., Писаренко В.Н., Писаренко Е.В. Катализатор и способ гидроизомеризации нормальных углеводородов C5-C8 с его использованием. Заявл. 2017124034 от 07.07.2017, Оpubл. 19.06.2018, бюл №17.

УДК 004.8

Куниевский В.В., Дударов С.П.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ДАННЫХ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ КОХОНЕНА И АЛГОРИТМА DBSCAN

Куниевский Валерий Владимирович, студент 2 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Дударов Сергей Павлович, к.т.н., доцент кафедры информационных компьютерных технологий;
dudarov@muctr.ru,

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

Актуальность работы обусловлена высоким интересом к алгоритмам интеллектуального анализа данных. В данной работе были описаны два метода кластеризации: Кохонена и DBSCAN. Проведён их сравнительный анализ. Были взяты алгоритмы, при которых методы имеют минимальный набор параметров настройки для самообучения. Полученные результаты помогут выбрать наиболее подходящий метод кластеризации в зависимости от поставленной перед ними задачей с учётом имеющихся исходных данных.

Ключевые слова: нейронная сеть Кохонена, метод DBSCAN, самообучение, самоорганизация, кластеризации данных, интеллектуальный анализ данных.

COMPARATIVE ANALYSIS OF DATA CLUSTERING METHODS BASED ON THE KOHONEN ARTIFICIAL NEURAL NETWORK AND THE DBSCAN ALGORITHM

Kunievskiy V.V., Dudarov S.P.

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

The relevance of the work is due to the high interest in the data mining algorithms. In this paper, two clustering methods were described: Kohonen and DBSCAN. Comparative analysis of this methods is carried out. Algorithms were taken in which methods have a minimal set of settings for self-learning. The results obtained will help to choose the most appropriate clustering method depending on an assigned task and a source data.

Keywords: Kohonen's neural networks, DBSCAN method, self-learning, self-organizing, data clustering, data mining.

Одна из наиболее часто встречающихся задач интеллектуального анализа данных – разделение информации, полученной одним большим массивом данных с целью её дальнейшей обработки, выявления типичных ситуаций и принятия управляющих решений. В таких ситуациях речь идёт о кластеризации данных. Различные классы искусственных нейронных сетей могут использоваться как математический аппарат для решения этих задач. К ним относятся, например, нейронные сети Кохонена или сети адаптивного резонанса [1]. Помимо нейросетевого подхода к решению задач кластеризации данных есть альтернативные алгоритмы, которые также представляют интерес во многих случаях. Целью данной работы является сравнительный анализ представителей разных групп методов: нейросетевого (сеть Кохонена) и стандартного алгоритмического (DBSCAN [2]). Рассмотрим сами алгоритмы и случаи, в которых их целесообразно применять.

Искусственная нейронная сеть Кохонена фиксированной структуры может использоваться в случае предварительно заданного количества нейронов-кластеров. Если количество кластеров изначально неизвестно, но есть понимание об их среднем размере, можно использовать самоорганизующийся вариант алгоритма её обучения. Более общим случаем считается второй,

поэтому его и рассмотрим в качестве объекта сравнения.

Сеть Кохонена состоит из единственного слоя нейронов, сигнал по которым от входов направляется к выходам в прямом направлении. Она обучается без учителя, то есть никакие выходы сети не влияют на коррекцию весовых коэффициентов. Алгоритм самоорганизации сети Кохонена включает следующие основные этапы [1]:

1. Предварительная обработка исходных данных, предусматривающая нормализацию исходной выборки данных в пределах $[-1; 1]$ или $[0; 1]$. Обычно используется линейная нормализующая модель, однако, в зависимости от особенностей конкретной решаемой задачи возможна и нелинейная нормализация;

2. Задание предельного количества эпох обучения K , начального значения коэффициента скорости обучения ν и критического расстояния $R_{кр}$, соответствующего максимально допустимому евклидову расстоянию между примером и весами нейрона-кластера в пространстве признаков, на основе которых выполняется кластеризация. Так как в начальный момент времени обучения структура сети не содержит нейронов, первый поданный на входы пример автоматически становится центром первого нейрона, а значениям его весовых коэффициентов присваиваются соответствующие нормализованные входные значения этого примера;

3. Подача очередного случайно выбранного примера текущей эпохи обучения, после которой рассчитывается евклидово расстояние от примера до центра каждого кластера:

$$R_j = \sqrt{\sum_{i=1}^M (\bar{x}_i - w_{ij})^2},$$

где M – количество примеров выборки; \bar{x}_i – входные переменные, описывающие признаки, по которым выполняется кластеризация; w_{ij} – весовые коэффициенты, связывающие i -й вход с j -м нейроном-кластером. По наименьшему из значений R_j определяется нейрон-победитель;

4. Если найденное евклидово расстояние до нейрона-победителя меньше значения $R_{кр}$, происходит коррекция весовых коэффициентов данного нейрона по соотношению:

$$w_{ij}^{(q+1)} = w_{ij}^{(q)} + v^{(q)} (\bar{x}_i - w_{ij}^{(q)}).$$

Переменная q символизирует номер эпохи обучения. Если условие соответствия критическому расстоянию не выполнено, поданный пример становится центром нового нейрона с весовыми коэффициентами, проинициализированными в соответствии с его входными значениями. Процедура повторяется с п. 3, пока не будут однократно, в случайном порядке использованы все примеры исходной выборки, после чего текущая эпоха обучения считается завершённой;

5. Опционально в процессе самообучения может уменьшаться коэффициент скорости по соотношению:

$$v^{(q+1)} = v^{(0)} - \frac{v^{(0)}}{K}.$$

К моменту достижения предельного количества эпох обучения коэффициент скорости линейно уменьшится до нулевого значения, а до этого процедура повторяется с п. 3 для следующей эпохи.

В свою очередь, основная концепция метода DBSCAN [2] состоит в том, чтобы найти области высокой плотности образцов данных, которые отделены друг от друга областями низкой плотности. В данной модели исходные данные группируются последовательно в зависимости от того, сколько точек их окружают. Основные этапы алгоритма метода DBSCAN включают:

1. Задание значения минимального количества точек $MinPts$, необходимого для идентификации любой точки как как основной (принадлежащей кластеру), и радиуса ε , в котором будут рассматриваться другие точки, окружающие выбранную;

2. Подача очередного случайного примера из выборки. Если для данного примера существуют не менее минимально необходимого ($MinPts$) количества ближайших соседей в радиусе ε , начинается формирование нового кластера. В противном случае точка помечается как шум. Позже эта точка может быть найдена в окрестности другой точки и, таким образом, может стать частью иного кластера;

3. Рассмотрение всех ближайших соседей, найденных в п. 2 для точки, зародившей новый кластер. Если у точки обнаруживается минимально необходимое или большее количество ближайших соседей, она попадает в тот же кластер, что и предыдущая, и также становится основной. В противном случае точка отмечается как пограничная;

4. Повторение процедуры с п. 2, пока не будут проанализированы все точки выборки.

Оба рассмотренных метода могут заканчиваться процедурой кластерного анализа с целью дальнейшего применения его результатов для описания или идентификации новых данных [3].

Изучение рассмотренных алгоритмов и примеров их использования показало, что искусственную нейронную сеть Кохонена предпочтительнее использовать в задачах интеллектуального анализа пространственно-локализованных кластеров данных. В свою очередь, метод DBSCAN позволяет жёстко не привязывать кластеры к пространству состояний, а находить достаточно протяжённые зоны повышенной плотности данных в них, какую бы причудливую форму эти данные ни принимали. Визуально различие в характере пространственного распределения данных по кластерам в этих двух методах можно наблюдать на рис. 1.

Исходя из проведённого анализа можно сделать вывод, что нейронная сеть Кохонена требует несколько большее количество параметров настройки алгоритма своей работы, а также больший объём математических вычислений за счёт коррекции весов сети от эпохи к эпохе. В то же время не стоит забывать и об ограничениях в работе алгоритма DBSCAN в пространстве признаков большой размерности. Для него характерна ещё одна проблема – сложность соединения кластеров по пограничным точкам.

Сравнение методов по основным признакам, определяющим область их применения, приведено в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение нейронной сети Кохонена и метода DBSCAN

Особенности алгоритмов	Метод Кохонена	Метод DBSCAN
Скорость обучения	Средняя	Высокая
Сложность вычислений	Средняя	Малая
Количество параметров настройки	3	2
Размерность пространства признаков	Любая	Небольшая

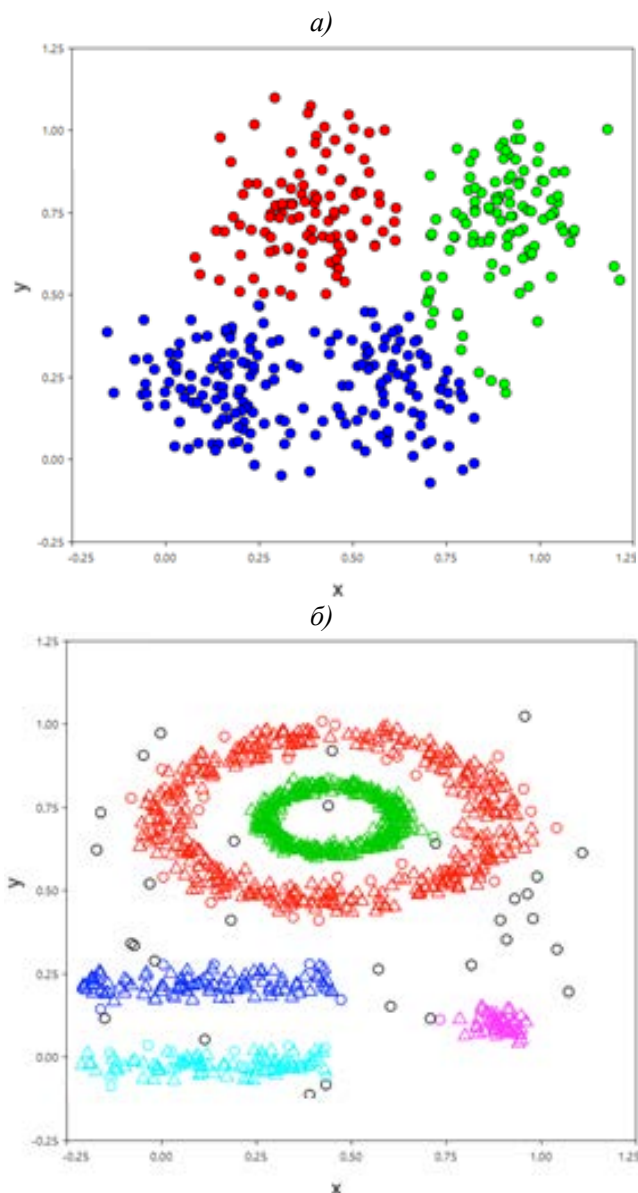


Рис 1. Предпочтительный характер распределения данных в пространстве состояний для нейронных сетей Кохонена (а) и метода DBSCAN (б)

Таким образом, искусственная нейронная сеть Кохонена и метод DBSCAN достаточно сильно отличаются и используются для решения различных задач, связанных с определением закономерностей в данных. Если происхождение данных или закономерности, которые они описывают, недостаточно хорошо известны или изучены, целесообразно рассматривать оба эти метода в качестве инструмента интеллектуального анализа данных и принимать окончательные решения об их применимости по результатам экспертной интерпретации получаемых результатов.

Исходя из результатов данной работы в дальнейшем планируется создание специализированного программного обеспечения для кластеризации данных. Также одна из перспективных задач – автоматизированный анализ данных и генерация рекомендаций о выборе метода кластеризации. При этом должна быть возможность выбора метода кластеризации и самим пользователем.

Список литературы

1. Дударов С. П., Папаев П. Л. Теоретические основы и практическое применение искусственных нейронных сетей. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 104 с.
2. E. Schubert, J. Sander, M. Ester, H. P. Kriegel, X. Xu. DBSCAN Revisited, Revisited: Why and How You Should (Still) Use DBSCAN. – ACM Transactions on Database Systems. – Volume 42, Issue 3, September 2017, Article 19. – pp. 1–21.
3. Дударов С. П. Модели самоорганизующихся искусственных нейронных сетей для идентификации стационарных промышленных источников загрязнения воздуха. – Математическое моделирование, 2017, Т. 29, № 1. – С. 33–44.

УДК 519.688

Леметюйнен Ю.А., Миколае А.М., Дударов С.П.

АЛГОРИТМ ЭВОЛЮЦИИ ВИРУСА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ МНОГОМЕРНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ

Леметюйнен Юрий Александрович, студент 3 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; lemetiinen.i.a@muctr.ru;

Миколае Арион Михайлович, студент 3 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; 191000@muctr.ru;

Дударов Сергей Павлович, к.т.н., доцент кафедры информационных компьютерных технологий; dudarov@muctr.ru, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Актуальность выбранной темы обусловлена высоким интересом к эволюционным алгоритмам и их применению для решения различных задач многомерной оптимизации. В качестве природной аналогии в работе предложена эволюция вируса. В алгоритме и репродуктивном плане заложены и реализуются эволюция в организме носителя, передача в популяции, учёт иммунных свойств носителей вируса и условий эволюции отдельных штаммов.

Ключевые слова: эволюционный алгоритм, многомерная оптимизация, эволюция вируса, целевая функция, генетический оператор.

THE VIRUS EVOLUTION ALGORITHM FOR SOLVING MULTIDIMENSIONAL OPTIMIZATION PROBLEMS

Lemetyuynen Y. A., Mikolae A. M., Dudarov S. P.

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

The relevance of the chosen topic is due to the high interest in evolutionary algorithms and their application to solve various problems of multidimensional optimization. As a natural analogy, the evolution of the virus is proposed in the work. The algorithm and reproductive plan include and implement the evolution in the host body, transmission in the population, taking into account the immune properties of virus carriers and the conditions of evolution of individual strains.

Keywords: evolutionary algorithm, multidimensional optimization, virus evolution, objective function, genetic operator.

На сегодняшний день эволюционные алгоритмы являются одними из самых востребованных для решения задач многомерной оптимизации и моделирования сложных многосвязных процессов. Они относятся к категории эвристических, то есть их сходимость для всех возможных случаев не доказана, но они дают достаточно точное решение в большинстве случаев, и вероятность его нахождения зависит от правильности настройки и организации репродуктивного плана. Среди основных принципов, заложенных в эти алгоритмы, – случайный отбор, вариация и комбинирование возможных решений при помощи механизмов, аналогичных естественному отбору в природе.

В связи с недавней пандемией коронавирусной инфекции возникает интерес к изучению его жизнедеятельности: размножению в организме людей и животных, передаче от одного организма к другому, изменению генетического кода, сопровождающемуся приобретением новых свойств. Процесс эволюции вируса комплексный, поэтому он требует подробного рассмотрения каждого из аспектов. Все эти аспекты могут быть учтены в репродуктивном плане, описывающем эволюционный вычислительный алгоритм, что позволит максимально эффективно решить задачу многомерной оптимизации функции со сложным рельефом поверхности.

На основании опыта предыдущих исследований [1, 2] предложен эволюционный алгоритм, представленный в данной работе. На первом этапе

выделены различные уровни, принципы и аспекты эволюции вируса. К ним относятся:

- эволюция вируса в организме носителя-хозяина (генетические операторы и стратегии, способность к размножению с учётом свойств самого вируса и хозяина);
- передача в популяции хозяев (коллективный иммунитет, изолированность сообществ);
- функционирование в двумерной многоагентной системе (сообщество вируса и сообщество носителей, их взаимное влияние);
- принцип коллективного интеллекта – отсутствие централизованного управления популяцией вируса.

В перспективе возможен учёт в репродуктивном плане дополнительного сообщества промежуточных носителей.

Блок-схема разработанного алгоритма представлена на рис. 1.

Рассмотрим подробнее работу алгоритма на каждом этапе.

Исходными данными служат целевая функция задачи оптимизации и ограничения на значения независимых переменных. К параметрам настройки относятся: размер популяции уникальных штаммов вируса, условия окончания эволюционного процесса, схема репродуктивного плана, состав генетических операторов и вероятности их применения.

Свойства носителя (хозяина) генерируются случайным образом. В их числе уровень собственного иммунитета, определяющий

сопротивляемость размножению вируса и продолжительность выздоровления. Также одним из таких свойств является социальная активность хозяина, определяющая, с какой вероятностью полученный в нём генотип вируса будет передан другому носителю. Сгенерированные на этом этапе

свойства носителя определяют, насколько много будет рассмотрено различных вариантов вируса, произошедших в результате применения генетических операторов, после попадания исходного штамма в конкретный организм.

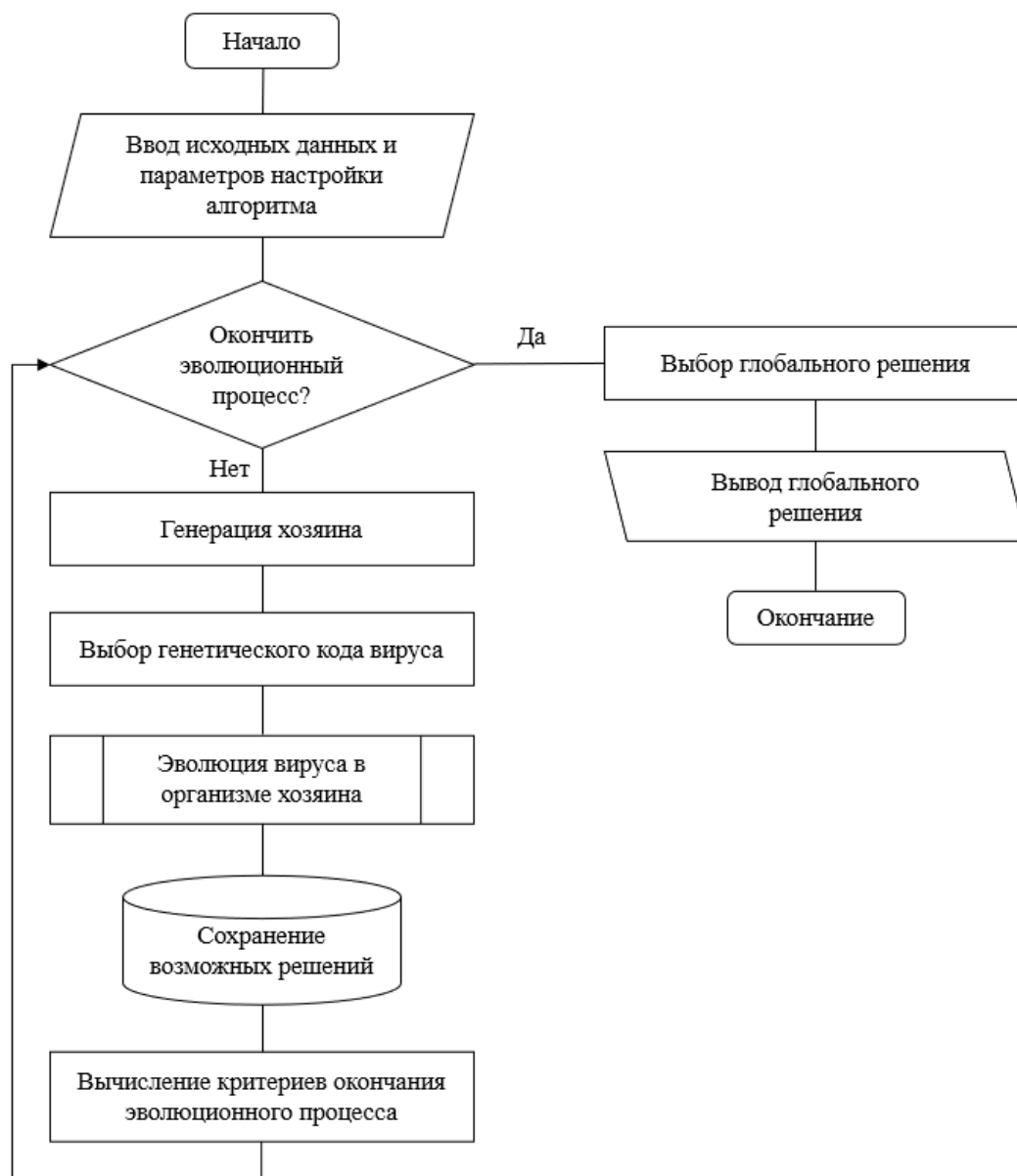


Рис. 1. Основные этапы алгоритма

Для случайно сгенерированного хозяина выбирается генетический код вируса. На начальном этапе работы алгоритма это всегда будет случайный код. Количество таких случайных наборов оптимизируемых переменных соответствует начальному размеру популяции штаммов. На более поздних стадиях репродуктивного плана генетический код вируса будет либо так же генерироваться случайно (что позволит поддерживать разнообразие популяции), либо браться из текущей популяции штаммов.

В популяцию штаммов попадают возможные решения задачи оптимизации, отличающиеся друг от друга на величину расстояния, большую, чем

заданное критическое значение. В качестве меры отличия штаммов используется расстояние Хэмминга (для бинарных алгоритмов) или евклидово расстояние (для алгоритмов, работающих с вещественными значениями переменных) [3]. Если по значению функции приспособленности новый штамм вируса должен оказаться в популяции, но по критерию сходства он оказался недостаточно отличающимся от одного из уже имеющихся образцов, происходит замена имеющегося похожего штамма на новый с лучшим значением приспособленности. Если проверка по критерию сходства пройдена успешно, новый, лучший штамм

заменяет в популяции наименее приспособленную особь.

Вместе со значениями оптимизируемых переменных для каждого варианта штамма сохраняются свойства особей, в которых этот штамм эволюционировал: социальная активность, иммунный статус, летальность. При внесении такого штамма в популяцию значения перечисленных свойств рассчитываются по соотношению:

$$p_i = (1 - \varphi)p_i^{\text{пред}} + \varphi p_i^{\text{нов}},$$

где значение параметра адаптации φ устанавливается настройками алгоритма. Эти свойства определяют вероятность передачи данного варианта штамма новому носителю.

Эволюция вируса в организме хозяина протекает на основе механизмов клонального отбора, используемого в искусственных иммунных системах [4], а также с помощью разнообразных генетических операторов: однопозиционной и многопозиционной мутаций, различных видов инверсии, дупликации, сегрегации, транслокации [3]. При этом на продолжительность пребывания и размножение вируса в организме влияют как значения свойств случайно сгенерированного организма хозяина, так и значения свойств предыдущих носителей, в которых эволюционировал данный штамм вируса.

В качестве критериев окончания эволюционного процесса могут выступать:

- исчерпание заданного предельного количества носителей вируса;
- исчерпание заданного предельного времени эволюционного процесса;
- отсутствие улучшений среди особей популяции для заданного предельного количества новых последовательных носителей.

Предварительное тестирование алгоритма с использованием двумерной функции Раны [5] показало его высокую эффективность при решении задач оптимизации. Наблюдается более высокая вероятность нахождения глобального оптимума в среднем за меньшее время при меньшем расходовании вычислительных ресурсов. График зависимости критерия оптимальности от номера эпохи представлен на рис. 2.

В дальнейшем планируется доработка алгоритма за счёт добавления других генетических операторов и применения разнообразных стратегий, его тестирование на различных целевых функциях, выработка рекомендаций по настройке репродуктивного плана и реализация в виде универсального программного обеспечения,

предназначенного для решения задач многомерной оптимизации.

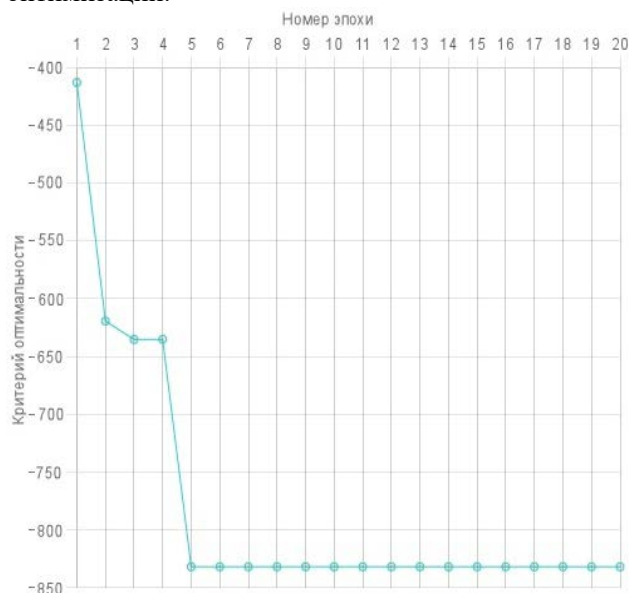


Рис. 2. Зависимость критерия оптимальности от номера эпохи

Список литературы

1. Дударов С. П. Генетический алгоритм с оператором многохромосомного кроссовера/ С. П. Дударов, Ю. А. Карибова. – Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-25: сб. трудов XXV Междунар. науч. конф., секции 1, 2. – Волгоград: Волгогр. гос. техн. ун-т, 2012; Харьков: Национ. техн. ун-т «ХПИ», 2012. – с. 132–134.
2. Гусев Д. М. Исследование и настройка генетического алгоритма вещественного кодирования с использованием тестовой функции Швеефеля/ Д. М. Гусев, С. П. Дударов. – Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVII, № 1. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – с. 37–42.
3. Дударов С.П. Математические основы генетических алгоритмов: учеб. пособие/С. П. Дударов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 56 с.
4. Искусственные иммунные системы и их применение [под ред. Д. Дасгупты]: пер. с англ. под ред. А. А. Романюхи. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006 – 344 с.
5. Momin Jamil and Xin-She Yang. A literature survey of benchmark functions for global optimization problems, Int. Journal of Mathematical Modelling and Numerical Optimisation, Vol. 4, No. 2, pp. 150–194 (2013). DOI: 10.1504/IJMMNO.2013.055204.

УДК 004.8+51.76+57.083.132

Макляев И.В., Кареткин Б.А., Дударов С.П.

НЕЙРОСЕТЕВАЯ МОДЕЛЬ МЕТАБОЛИЗМА БИФИДОБАКТЕРИЙ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ КУЛЬТИВИРОВАНИИ

Макляев Илья Васильевич, студент 4 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Кареткин Борис Алексеевич, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии; karetkin.b.a@muctr.ru,

Дударов Сергей Павлович, к.т.н., доцент кафедры информационных компьютерных технологий; dudarov@muctr.ru,

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

В данной работе было получено нейросетевое математическое описание непрерывного культивирования бифидобактерий в условиях, имитирующих нисходящий отдел толстой кишки. В качестве основной архитектуры нейронной сети был выбран двухслойный перцептрон. Исследования проводили с чистой культурой бифидобактерий (пробиотик), единственным углеводным субстратом для которых служила олигофруктоза (пребиотик) в концентрациях от 2 до 15 г/л. Полученная модель может быть использована для прогнозирования влияния дозы пребиотика на заселение бифидобактериями микробного сообщества кишечника.

Ключевые слова: математическая модель, нейросетевое моделирование, искусственная нейронная сеть, двухслойный перцептрон, непрерывное культивирование, бифидобактерии.

NEURAL NETWORK MODEL OF BIFIDOBACTERIA METABOLISM IN CONTINUOUS CULTIVATION

Maklyayev I.V., Karetkin B.A., Dudarov S.P.

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

In this paper, a neural network mathematical description of the continuous cultivation of bifidobacteria in the conditions imitated descending colon was received. A two-layer perceptron was chosen as the main architecture of the neural network. The studies were carried out with a pure culture of bifidobacteria (probiotic), the sole carbohydrate substrate for which was oligofructose (prebiotic) in concentrations from 2 to 15 g/l. The obtained model can be applied to predict the effect of the prebiotic dose on the colonization of the intestinal microbial community by bifidobacteria.

Keywords: mathematical model, neural network modeling, artificial neural network, two-layer perceptron, continuous cultivation, bifidobacteria.

Искусственные нейронные сети представляют собой эффективный инструмент решения задач математического моделирования различных процессов и явлений, в том числе в биотехнологии. Они способны быстро и эффективно найти сложные взаимосвязи в больших объемах экспериментальных данных с требуемым уровнем ошибки. При помощи обученной нейронной сети можно спрогнозировать ход протекания процесса при новых условиях, принять своевременные меры по его управлению в соответствии с регламентом или сделать выводы о целесообразности проведения при выбранной комбинации условий.

Задача моделирования в данной работе заключалась в получении нейросетевого математического описания изменения численности бифидобактерий при непрерывном культивировании в биореакторе в условиях, моделирующих среду кишечника человека. Полученные результаты в дальнейшем могут быть применены для создания описания поведения ключевых представителей кишечного микробиоценоза. Кроме того, новая модель может быть использована для определения

оптимальных доз пребиотика, пробиотика или их синбиотической композиции, обеспечивающих максимальный эффект для поддержания здоровья человека.

Для решения поставленной задачи были проведены серии экспериментов и получены концентрации бифидобактерий в зависимости от концентрации основных компонентов среды: молочной кислоты и уксусной кислоты, а также продолжительности процесса ферментации при различных начальных условиях, времени ферментации и концентрации субстрата. На основе полученных экспериментальных данных была составлена обучающая выборка и проведено обучение нейронной сети. В качестве основной архитектуры нейронной сети был выбран двухслойный перцептрон. В процессе разработки модели этот класс нейронных сетей позволяет управлять качеством математического описания за счёт гибкой настройки структуры и параметров нейронной сети: количества нейронов в скрытом слое, вида и параметров активационной функции, скорости и времени обучения.

Процесс установления гомеостаза в микробном сообществе кишечника является многофакторным. Даже при исследованиях синтетического сообщества или монокультуры *in vitro* на конечное состояние динамического равновесия влияет целый ряд переменных, которые необходимо учесть при создании математической модели. С учётом предыдущих исследований [1] выявлено, что наиболее значимыми для решения поставленной задачи являются:

- продолжительность процесса (ч) – x_1 ;
- начальная концентрация углеводного субстрата – олигофруктозы – x_2 (г/л);
- начальная концентрация молочной кислоты (г/л) – x_3 ;
- начальная концентрация уксусной кислоты (г/л) – x_4 ;
- начальная численность бифидобактерии ($\lg(\text{КОЕ/мл})$) – x_5 .

Продолжительность процесса отсчитывается от момента последнего выхода системы из динамического равновесия или от момента формирования системы с микробным сообществом (инокуляции).

Для исключения влияния масштаба и единиц измерения каждая переменная, используемая в математической модели, предварительно была нормализована в пределах [0; 1].

Численность бифидобактерий подвергается предварительному логарифмическому масштабированию, чтобы в результате линейной нормализации выполнить требование репрезентативности данных во всей новой области допустимых значений соответствующей переменной.

Единственной выходной переменной математической модели (y) является нормализованное в пределах [0; 1] безразмерное значение логарифма численности бифидобактерий $\lg(\text{КОЕ/мл})$ в прогнозируемый момент времени, соответствующий продолжительности процесса.

Обучение перцептрона заключается в многократной итерационной коррекции весовых коэффициентов до значений, обеспечивающих минимальное (в пределах требуемого уровня) рассогласование выходных значений примеров обучающей выборки и выходов, рассчитанных по нейронной сети с текущими значениями весов, при одинаковых наборах значений входных переменных обучающей выборки [2]. Для обучения модели использовался метод обратного распространения ошибки.

В результате нейросетевого моделирования получена математическая модель, описывающая метаболизм бифидобактерий в отсутствие других представителей микробиоценоза. Обучающая выборка из 123 примеров включала 5 ранее перечисленных входных и 1 выходную переменную.

Структура нейронной сети (рис.1) содержит 3 скрытых нейрона. Параметр насыщения равен 2,0. Использована стратегия обучения с постепенно уменьшающимся коэффициентом скорости.

Значения синаптических коэффициентов, полученных после многократной коррекции, для нейронов скрытого слоя указаны в таблице 1, а для нейронов выходного слоя – в таблице 2.

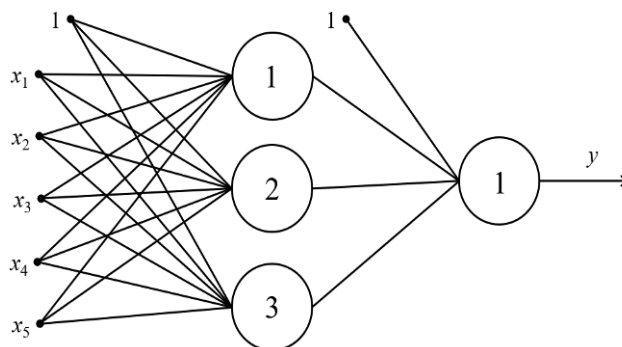


Рис. 1. Структура двухслойного перцептрона

Таблица 1. Синаптические коэффициенты нейронов скрытого слоя (w_{ij})

Номер входа (i)	Номер скрытого нейрона (j)		
	1	2	3
0	0,134	2,936	4,432
1	17,311	9,487	0,449
2	-1,473	-3,458	-2,244
3	-0,065	3,448	-1,796
4	0,314	5,705	-0,867
5	0,395	-8,559	0,626

Таблица 2. Синаптические коэффициенты единственного нейрона выходного слоя (w_{j1})

Номер входа нейрона выходного слоя (j)	Номер скрытого нейрона (i)		
	1	2	3
0	1,802	2,226	-0,660
1	2,226	-0,660	-3,191

Индекс 0 соответствует коэффициенту смещения, характеризующему вес связи фиктивного единичного входа в нейрон.

Состояния нейронов скрытого слоя определяются по соотношению:

$$S_j = \sum_{i=0}^5 w_{ij} x_i \quad (1),$$

где, w_{ij} – синаптический коэффициент, связывающий вход i с нейроном j , x_i – входные значения, i – номер входа, j – номер нейрона или его выхода.

Выходы нейронов скрытого слоя рассчитываются так:

$$y_j = \frac{1}{1 + e^{-2S_j}} \quad (2).$$

Зная выходы скрытого слоя, можно рассчитать состояние единственного нейрона выходного слоя:

$$S = \sum_{j=0}^3 w_{j1} y_j \quad (3).$$

Выход нейронной сети и, соответственно, всей модели определяется следующим образом:

$$y = \frac{1}{1 + e^{-2S}} \quad (4).$$

Поскольку нейронная сеть работает с нормализованными значениями, для интерпретации результатов моделирования и принятия решений на их основе потребуется выполнить денормализацию – приведение данных к исходным масштабу и

единицам измерения.

На рис. 2 и 3 проиллюстрированы примеры моделирования роста и метаболизма бифидобактерий при начальных условиях, соответствующих экспериментальным данным, и значениях концентрации субстрата (олигофруктозы), равных 5 и 7 г/л. В первом случае среднеквадратичная ошибка модели составила 4,71%, во втором – 5,30%. Рассчитанные с помощью двухслойного перцептрона данные показаны сплошной кривой, а экспериментальные данные – одиночными точками.

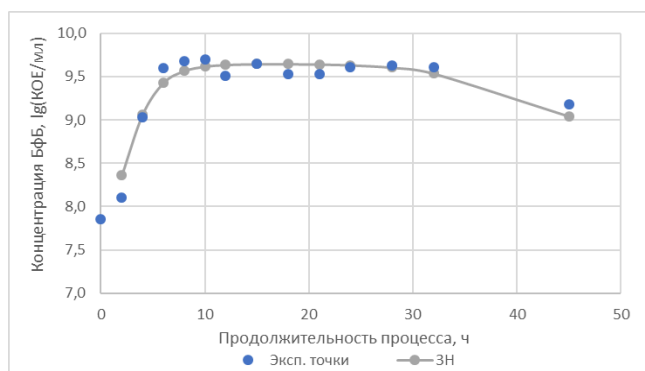


Рис.2. Результаты моделирования метаболизма бифидобактерий при концентрации субстрата 5 г/л

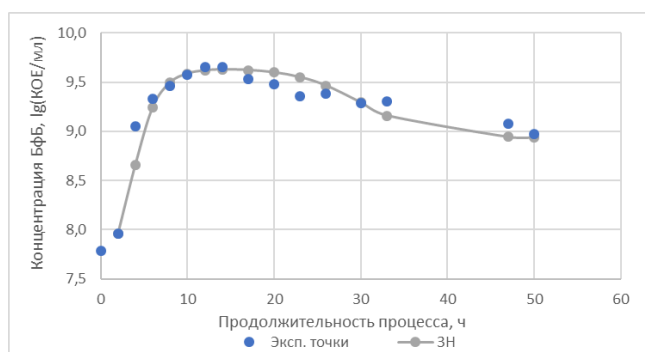


Рис.3. Результаты моделирования метаболизма бифидобактерий при концентрации субстрата 7 г/л

Полученные результаты свидетельствуют об очень хорошем уровне ошибки расчёта по математическим моделям, описывающим метаболизм бифидобактерий и процесс установления динамического равновесия в системе, имитирующей дистальный отдел толстого кишечника в отсутствие других представителей микробного сообщества. Учитывая полученные результаты и опыт предыдущих исследований, можно заключить, что использование искусственных нейронных сетей класса двухслойных перцептронов позволяет с высокой эффективностью решать задачи математического моделирования для аналогичных проблем.

Работа выполнена за счёт Российского научного фонда (грант № 17-79-20365-П).

Список литературы

1. Макляев И. В., Нохаева В. С., Леметьюнен Ю. А., Евдокимова С. А., Кареткин Б. А., Гусева Е. В., Дударов С. П. Нейросетевое моделирование изменения концентрации молочной кислоты в ходе непрерывной ферментации бифидобактерий. – Бутлеровские сообщения, 2020, т. 64, №11. – С. 61–69.
2. Дударов С. П., Папаев П. Л. Теоретические основы и практическое применение искусственных нейронных сетей. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 104 с.

УДК 544.77.022.822

Окишева М.К., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА 3D-ПЕЧАТИ ВЯЗКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Окишева Мария Константиновна – бакалавр 3-го курса кафедры кибернетики химико-технологических процессов; mashok.mo@gmail.com.

Абрамов Андрей Александрович – магистрант 2-го года обучения кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

Цыганков Павел Юрьевич – к.т.н., научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

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

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

Разработана методика получения микрочастиц желатина для реализации процесса 3D-печати с использованием гетерофазной системы. Определен диапазон размеров микрочастиц желатина. Исследованы реологические свойства полученной гетерофазной системы. Реализован процесс 3D-печати с использованием полученной гетерофазной системы.

Ключевые слова: 3D-печать, гетерофазная система, микрочастицы желатина, реологические свойства.

DEVELOPMENT OF A HETEROPHASE SYSTEM FOR THE IMPLEMENTATION OF THE 3D PRINTING PROCESS WITH VISCOUS MATERIALS

Okisheva M.K., Abramov A.A., Tsygankov P.Y.

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

A technique for obtaining gelatin microparticles for the implementation of the 3D printing process using a heterophase system has been developed. The size range of gelatin microparticles was determined. The rheological properties of the resulting heterophase system have been studied. A 3D printing process has been implemented using the obtained heterophase system.

Keywords: 3D printing, heterophase system, gelatin microparticles, rheological properties.

Введение

Аддитивные технологии являются одним из перспективных способов решения задач регенеративной медицины. Технология 3D-печати позволяет получать изделия, обладающие точно заданной структурой, а также учитывающие анатомические и физиологические особенности конкретного пациента. Несмотря на широкое распространение технологий 3D-печати, в настоящее время не существует подходов к получению сложных имплантатов мягких тканей. Это обусловлено тем, что существующие технологии трехмерной печати используют в качестве исходных материалов термопластичные полимеры, металлические и полимерные порошки, что не позволяет воссоздать требуемые механические свойства мягких тканей, обеспечить пролиферативную активность клеток и васкуляризацию.

Для решения данной проблемы могут быть использованы экструзионные методы трехмерной печати, в том числе прямая гелевая печать, основанная на послойном нанесении вязких материалов, таких как растворы биополимеров, на рабочую область 3D-принтера с последующим сшиванием [1]. Как и другие технологии трехмерной печати, данный подход имеет ряд недостатков, наиболее важным из которых является сложность подбора состава материалов, поскольку возможность

использования материала в процессе прямой гелевой печати ограничивается его реологическими свойствами. В частности, материал быть достаточно вязким, чтобы сохранять трехмерную форму изделия в процессе послойного нанесения, но в то же время вязкость материала не должна препятствовать его продавливанию через сопло экструдера 3D-принтера. Кроме того, реализация технологии прямой гелевой печати ограничена геометрией конечного изделия, что обусловлено разрушением сложной трехмерной формы изделия под действием силы тяжести в процессе послойного формирования [2].

Наиболее перспективным методом решения данной проблемы является реализация процесса трехмерной печати вязкими биополимерами с использованием гетерофазной системы. Данная технология подразумевает экструзию вязких биополимеров, не ограниченных реологическими особенностями, в гетерофазную систему, которая обеспечивает не только поддержку сложных конструкций в процессе трехмерной печати, но и гелеобразование материалов [3].

Гетерофазная система, используемая для реализации процесса 3D-печати, должна обладать особыми реологическими свойствами, в частности она должна характеризоваться псевдопластичным типом течения, наличием предела текучести и подходящими тиксотропными свойствами [4]. Псевдопластичный тип течения характеризуется

уменьшением вязкости материала под действием сдвиговых напряжений. Наличие предела текучести позволяет материалу осуществлять быстрый переход от поведения упруго-деформируемого тела к вязкоупругому поведению при воздействии определенных сдвиговых напряжений. Тиксотропные свойства, в свою очередь, обеспечивают быстрое восстановление исходной вязкости после снятия напряжений. Такие особенные реологические свойства позволяют не препятствовать перемещению сопла 3D-принтера, но в тоже время после прохождения сопла восстанавливать свою структуру, препятствуя растеканию «чернил» и сохраняя трехмерную форму изделия. Помимо этого, гетерофазная система, используемая для реализации процесса 3D-печати, должна обеспечивать возможность беспрепятственного извлечения полученного изделия после завершения процесса трехмерной печати.

Для получения гетерофазной системы могут быть использованы различные материалы, в том числе альгинат натрия, желлановая и ксантановая камедь, однако желатин является наиболее часто используемым материалом. Это обусловлено рядом физико-химических свойств данного материала. Во-первых, гелеобразование желатина происходит за счет изменения температуры, что позволяет произвести извлечение изделия сложной геометрии из гетерофазной системы за счет увеличения температуры, которое приводит к уменьшению вязкости раствора желатина [5]. Во-вторых, микрочастицы желатина обеспечивают требуемые реологические свойства необходимые для реализации процесса трехмерной печати с использованием гетерофазной системы.

Данная работа посвящена разработке технологии получения гетерофазной системы для реализации процесса трехмерной печати вязкими материалами. Для подтверждения возможности использования данной системы в процессе 3D-печати в работе исследуются структура и реологические свойства полученных материалов.

Экспериментальная часть

Для получения гетерофазной системы в данной работе был использован раствор желатина. Желатин растворяется в растворе хлорида кальция при температуре 50°C с последующим гелеобразованием при температуре 4°C на протяжении 12 часов. Полученный гель диспергируется в растворе хлорида кальция с использованием ротор-статорного гомогенизатора при скорости вращения ротора 9000 об/мин. Полученный раствор подвергается центрифугированию для удаления растворенного желатина при температуре 5 градусов с целью предотвращения растворения микрочастиц желатина. Процесс центрифугирования продолжается до получения прозрачного раствора над осадком, что показывает отсутствие в растворе растворенного желатина. Полученные в результате

многократной отмывки микрочастицы желатина используются в качестве гетерофазной системы для реализации 3D-печати.

Для исследования структуры и морфологии полученных микрочастиц было проведено микроскопическое исследование с использованием камеры Горяева (рис. 1).

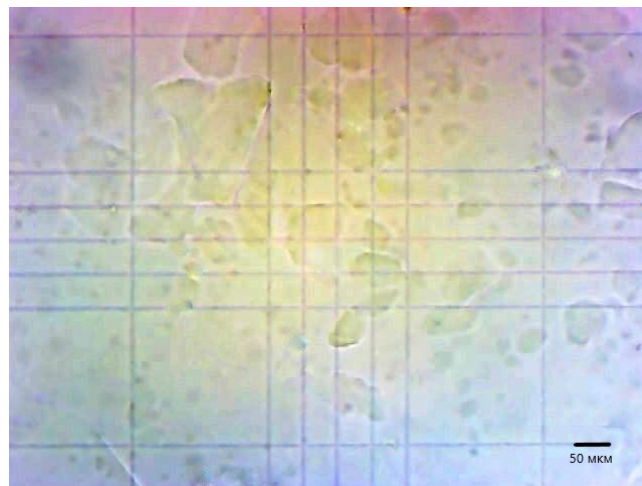


Рис. 1. Микроскопическое исследование размера частиц желатина.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что частицы желатина характеризуются неправильной формой и средним размером частиц от 30 до 200 мкм.

С целью подтверждения возможности использования полученной гетерофазной системы для реализации процесса трехмерной печати были проведены реологические исследования с использованием ротационного реометра AntonPaar MCR302, которые включали в себя исследование типа течения жидкости и тиксотропные свойства. Для определения типа течения жидкости измерения проводились при постепенном увеличении скорости сдвига с минимальной ($\dot{\gamma} = 0,01 \text{ c}^{-1}$) до максимальной ($\dot{\gamma} = 100 \text{ c}^{-1}$). По экспериментальным данным построена кривая течения – график зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига (рис. 2).

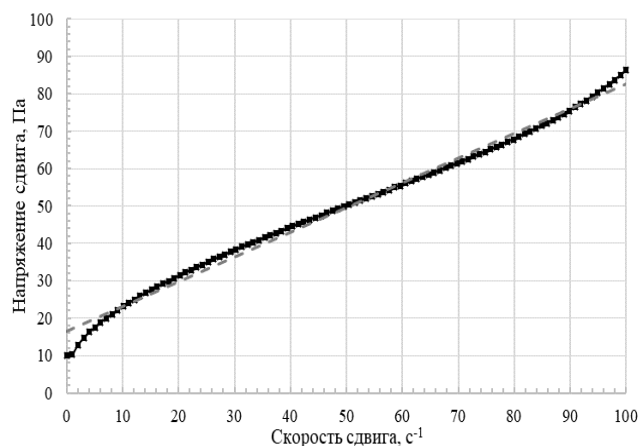


Рис. 2. Кривая течения исследуемой гетерофазной системы.

Полученная кривая течения показывает, что исследуемая гетерофазная система проявляет свойства бингамовской жидкости – неньютоновской жидкости, характеризующейся псевдопластичным типом течения и наличием предела текучести. Предел текучести определяется величиной напряжения сдвига при минимальной скорости сдвига. Для исследуемой гетерофазной системы предел текучести составил 10,033 Па. Псевдопластичность и наличие предела текучести позволяет беспрепятственно осуществлять процесс послойного нанесения «чернил» в процессе реализации 3D-печати с использованием гетерофазной системы, поскольку при воздействии сдвиговых напряжений, то есть при движении сопла, гетерофазная система характеризуется вязкоупругим поведением, но в то же время после прохождения сопла, то есть при отсутствии сдвиговых напряжений, гетерофазная среда проявляет свойства упруго-деформируемого тела.

Исследование тиксотропных свойств полученной гетерофазной системы проводилось в три этапа: минимальная скорость сдвига $0,01 \text{ с}^{-1}$ (от 0 до 60 с); максимальная скорость сдвига 100 с^{-1} (от 60 до 240 с); минимальная скорость сдвига $0,01 \text{ с}^{-1}$ (от 240 с). Первый этап необходим для определения вязкости гетерофазной системы в состоянии покоя. Участок с максимальной скоростью сдвига отражает состояние гетерофазной системы под действием сдвиговых напряжений. Последующее снижение скорости сдвига до минимальной позволяет оценить способность гетерофазной системы к восстановлению начальной вязкости. Результаты исследования отображены в виде графика зависимости вязкости от времени проведения эксперимента в логарифмической шкале (рис. 3).

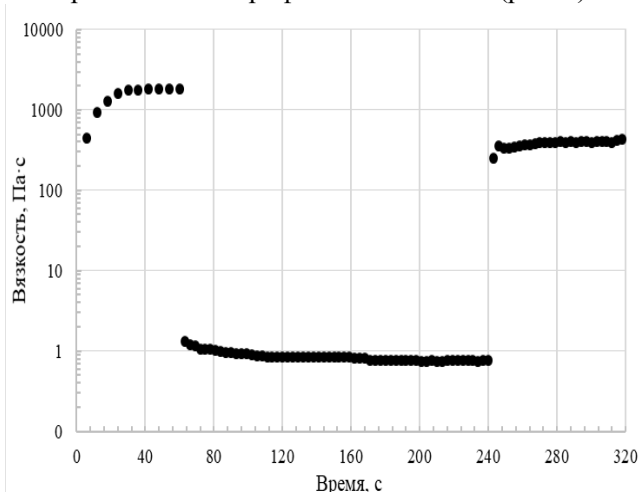


Рис. 3. Тиксотропные свойства исследуемой гетерофазной системы.

Полученная гетерофазная система обладает необходимыми тиксотропными свойствами и быстрой скоростью восстановления первоначальной

вязкости после снятия сдвиговых напряжений. Эти реологические особенности обеспечивают сохранение геометрической формы изделия при послойном нанесении «чернил» в процессе 3D-печати с использованием гетерофазной системы.

Заключение

В данной работе разработана методика получения гетерофазной среды, использующейся в процессе 3D-печати для обеспечения поддержки изделий со сложной геометрией. Основным компонентом гетерофазной среды являются микрочастицы желатина, размер которых лежит в диапазоне от 30 до 200 мкм. Полученная гетерофазная среда характеризуется необходимыми реологическими свойствами, в частности псевдопластичным типом течения, наличием точки текучести и подходящими тиксотропными свойствами. Данные реологические особенности позволяют беспрепятственно осуществлять процесс послойного нанесения «чернил» и, в то же время, предотвращать растекание или появление деформаций, вызванных силами тяжести. Помимо этого, в данной работе реализован процесс 3D-печати с использованием исследуемой гетерофазной среды, в результате которого было получено изделие со сложной геометрией, получение которого невозможно при реализации процесса прямой гелевой печати на твердую поверхность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Список литературы

1. Saadi, M. A. S. R., Maguire, A., Pottackal, N., Thakur, M. S. H., Ikram, M. M., Hart, A. J., Rahman, M. M. Direct Ink Writing: A 3D Printing Technology for Diverse Materials // *Advanced Materials*. – 2022. – pp. 1-15.
2. Ji S., Guvendiren M. Complex 3D bioprinting methods // *APL Bioengineering*. American Institute of Physics, 2021. – vol. 5, № 1. – pp. 1-21.
3. Shiwardski, D. J., Hudson, A. R., Tashman, J. W., Feinberg, A. W. Emergence of FRESH 3D printing as a platform for advanced tissue biofabrication // *APL bioengineering*. – 2021. – vol. 5, no. 1. – pp. 19-34.
4. Hinton, T. J., Jallerat, Q., Palchesko, R. N., Park, J. H., Grodzicki, M. S., Shue, H. J., Feinberg, A. W. Three-dimensional printing of complex biological structures by freeform reversible embedding of suspended hydrogels // *Science advances*. – 2015. – vol. 1, no. 9. – pp. 58-75.
5. Zhang K., Xue K., Loh X. J. Thermo-responsive hydrogels: from recent progress to biomedical applications // *Gels*. – 2021. – vol. 7, no. 3. – pp. 77.

УДК 539.411.5

Окишева М.К., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ПОДБОРА ГЕОМЕТРИИ ВНУТРЕННЕГО ЗАПОЛНЕНИЯ ИМПЛАНТАТОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ И УСТРАНЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КОСТНОЙ ТКАНИ

Окишева Мария Константиновна – бакалавр 3-го курса кафедры кибернетики химико-технологических процессов; mashok.mo@gmail.com.

Абрамов Андрей Александрович – магистрант 2-го года обучения кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

Цыганков Павел Юрьевич – к.т.н., научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга.

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

Разработан алгоритм подбора геометрии внутреннего заполнения имплантатов для лечения и устранения дефектов костной ткани. Разработаны три различные геометрии внутреннего заполнения имплантатов и определены их механические свойства с помощью метода конечных элементов. Определена геометрия внутреннего заполнения, обеспечивающая механические свойства, аналогичные свойствам реальной костной ткани.

Ключевые слова: механические свойства, геометрия внутреннего заполнения, метод конечных элементов.

DEVELOPMENT OF AN ALGORITHM FOR SELECTING GEOMETRY OF INTERNAL FILLING OF IMPLANTS FOR TREATMENT AND ELIMINATION OF BONE TISSUE DEFECTS

Okisheva M.K., Abramov A.A., Tsygankov P.Y.

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

An algorithm for selecting the internal filling geometry of implants for the treatment and elimination of bone tissue defects has been developed. Three different internal filling geometries of implants have been developed and their mechanical properties have been determined using the finite element method. The internal filling geometry, which provides mechanical properties similar to those of real bone tissue, was determined.

Key words: mechanical properties, internal filling geometry, finite element method.

Введение

В настоящее время сложные переломы и дефекты костной ткани, возникшие в результате травмы или заболевания, замещают с помощью имплантатов, изготовленных из металлических сплавов [1]. Однако использование металлов в качестве материалов для изготовления имплантатов имеет ряд значительных недостатков. Металлические сплавы характеризуются более высоким модулем упругости, чем костная ткань, что приводит к резорбции кости вокруг имплантата вследствие неправильного распределения механических воздействий на костную ткань [2]. Это, в свою очередь, может привести к чрезмерной подвижности имплантата и/или развитию остеопороза. Помимо этого, после сращения перелома в большинстве случаев необходима повторная операция по удалению металлического имплантата, что связано с такими недостатками, как возможное развитие инфекции, технические сложности при удалении металлофиксаторов, миграция имплантатов и др. [3]. Именно поэтому основной проблемой инженерии костной ткани является отсутствие имплантата, способствующего регенерации костной ткани, а также постепенно утрачивающего свою прочность пропорционально скорости заживления кости [4].

Разработка биodeградируемого материала для изготовления костных имплантатов включает в себя решение нескольких научно-технических задач. В частности, механические свойства имплантата

должны соответствовать механическим свойствам костной ткани по нескольким причинам. Во-первых, после пересадки пациенту имплантат должен выдерживать оказываемую на него механическую нагрузку, во-вторых, для предотвращения костной резорбции модуль упругости имплантата должен соответствовать модулю упругости костной ткани. Кроме того, важным требованием является биосовместимость имплантата, поскольку она индуцирует процесс остеоинтеграции и регенерации костной ткани [5]. При этом микроструктура имплантата не должна препятствовать прорастанию клеток костной ткани и васкуляризации [6], что обеспечивается пористостью имплантата не менее 60%.

Этим требованиям отвечают имплантаты, имеющие сложную геометрию внутреннего заполнения, которая спроектирована с учетом требований к конструкции, размерам, жесткости и прочности конечного изделия. С этой целью применяются различные подходы к изготовлению имплантатов, однако наиболее эффективным является использование аддитивных технологий. Благодаря развитию аддитивных технологий появилась возможность получать изделия со сложной геометрией внутреннего заполнения, контролируемой пористостью и размером пор. Помимо этого, 3D-технологии позволяют изготавливать имплантаты с учетом анатомических особенностей конкретного человека [7].

При разработке биосовместимых имплантатов костной ткани возникает проблема выбора наиболее подходящего материала с учетом возможности его использования для реализации 3D-печати. Существует широкий спектр биосовместимых материалов, включая фотополимерные смолы, термопластичные полимеры, металлические и керамические порошки. Порошковые материалы используются для реализации технологий селективного лазерного спекания и электронно-лучевой плавки, однако такие подходы отличаются высокой стоимостью и сложностью реализации процесса трехмерной печати. Для фотополимерных смол наиболее подходящими методами являются стереолитография или цифровая обработка светом проектора, а для термопластичных полимеров наилучшим методом является послойное наплавление. Технология послойного наплавления вызывает наибольший интерес, поскольку она позволяет изготавливать биосовместимые имплантаты, обладающие достаточной механической прочностью, с минимальными затратами на материал и технологию изготовления [8].

Наиболее широко используемым материалом для метода послойного наплавления является термопластичный полилактид (PLA). По сравнению с другими термопластичными полимерами PLA обладает подходящими механическими свойствами для получения персонализированных имплантатов костной ткани, отсутствием токсичности и способностью к биодegradации [8].

Для реализации технологии послойного наплавления необходимо подобрать определенную геометрию внутреннего заполнения имплантата,

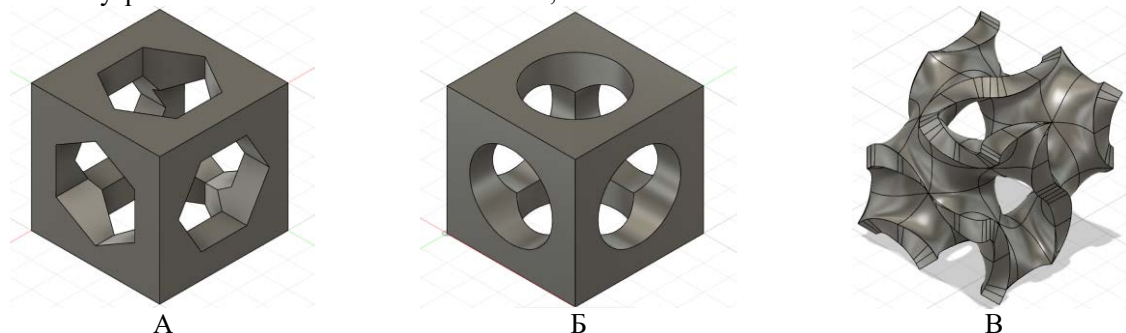


Рис. 1. Единичные блоки различной геометрии: А – блок А, построенный удалением из куба трех перпендикулярных шестигранных призм, Б – блок Б, построенный удалением из куба трех перпендикулярных цилиндров, В – блок В, построенный с использованием гироидной поверхности.

Блок А построен в результате удаления из куба трех перпендикулярных шестигранных призм, блок Б – в результате удаления трех перпендикулярных цилиндров, блок В построен с использованием гироидной поверхности.

Пористость полученных структур определялась по уравнению (1) и составила $60 \pm 0,5\%$.

$$P = \left(1 - \frac{V_k}{V_{\text{исх}}}\right) \cdot 100\% \quad (1)$$

где P – пористость структуры (%),

V_k – объем полученной пористой структуры,

$V_{\text{исх}}$ – объем исходной структуры.

обеспечивающую механические свойства, аналогичные свойствам реальной костной ткани [3]. Для решения данной проблемы могут использоваться различные методы, в том числе и метод конечных элементов, основанный на дискретизации исследуемого объекта на множество элементов и кусочно-элементной аппроксимации исследуемых функций [9]. Такой подход позволит провести исследование механических свойств объектов, имеющих различную геометрию внутреннего заполнения, и определить наиболее подходящую для данного применения структуру, сократив временные и материальные затраты на проведение экспериментов.

Экспериментальная часть

Для определения геометрии внутреннего заполнения имплантатов, наиболее приближенных по механическим свойствам к свойствам костной ткани (таблица 1), были разработаны три различные геометрии, имеющие одинаковую пористость. С использованием программного обеспечения Autodesk Fusion 360 были построены геометрии единичных блоков каждой из структур (рис. 1).

Таблица 1. Механические свойства костной ткани.

Константы	Единицы измерения	Костная ткань
Плотность	кг/м ³	2100
Модуль Юнга	МПа	98
Коэффициент Пуассона		0,33
Предел прочности	МПа	100
Прочность на сжатие	МПа	180

Путем создания массива единичных блоков были построены конечные 3D-модели внутреннего заполнения, состоящие из 64 единичных блоков, и имеющие размеры 10x10x10 мм (рис. 2).

Для оценки прочности на сжатие трех моделей внутреннего заполнения был проведен анализ методом конечных элементов. Такой подход позволяет определить геометрию внутреннего заполнения, обладающую наиболее подходящими механическими свойствами. В данной работе анализ методом конечных элементов был выполнен с использованием программного обеспечения Ansys Student 2022 R1.

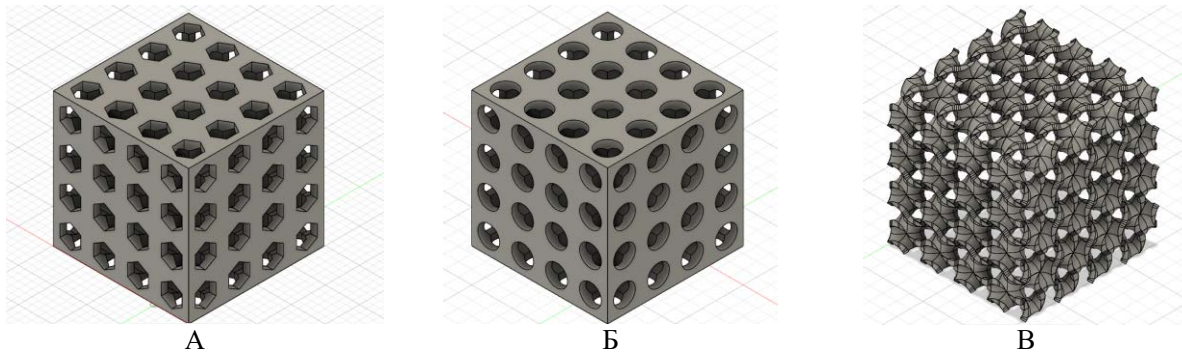


Рис. 2. 3D-модели внутреннего заполнения: А – модель А, построенная из блоков А, Б – модель Б, построенная из блоков Б, В – модель В, построенная из блоков В.

В качестве материала был рассмотрен термопластичный полимер PLA, свойства которого представлены в таблице 2.

Таблица 2. Механические свойства PLA.

Константы	Единицы измерения	PLA
Плотность	кг/м ³	1250
Модуль Юнга	МПа	3500
Коэффициент Пуассона		0,36
Предел прочности	МПа	46,8
Прочность на сжатие	МПа	17,9

Была использована сетка с тетраэдрической формой ячеек, размер ячеек 0,12 мм (рис. 3).

В качестве граничных условий для нижней торцевой поверхности задавалась фиксированная опора с нулевыми степенями свободы, на верхнюю поверхность прикладывалось давление, равное давлению, оказываемого на бедренную кость при падении с высоты человеческого роста – 8 МПа [10] (рис. 4).

По результатам расчета определен коэффициент запаса прочности для каждой модели с целью выявления зон, разрушающихся под действием прикладываемого давления (рис. 5). Значение коэффициента запаса прочности должно быть больше 1, в ином случае прочность структуры будет нарушена. Чем больше коэффициент запаса прочности, тем прочнее конструкция, но в то же время слишком большие значения коэффициента запаса прочности могут привести к резорбции костной ткани. Модели А и Б содержат зоны, разрушающиеся под действием прикладываемого давления, в областях, определяющих геометрию внутреннего заполнения. В модели В такие зоны располагаются лишь на верхней поверхности структуры и не являются определяющими для данной структуры. Помимо этого по результатам расчета были построены профили распределения напряжения, оказываемого на модели (рис. 5), по которому определено максимальное, среднее и минимальное значение напряжения (таблица 3).

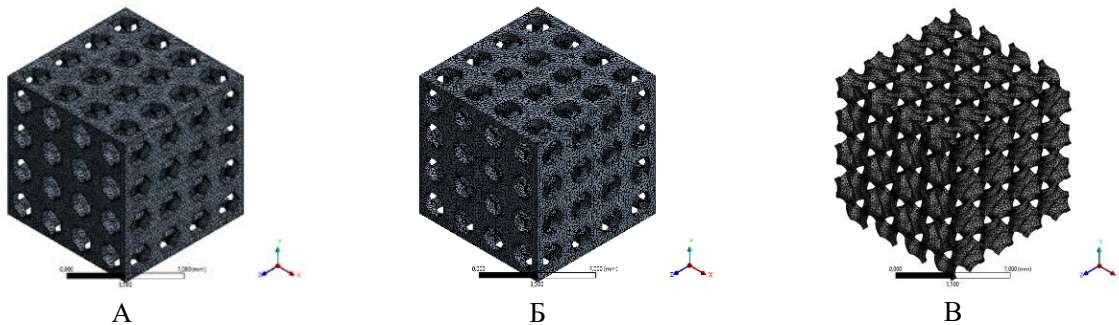


Рис. 3. Расчетная сетка.

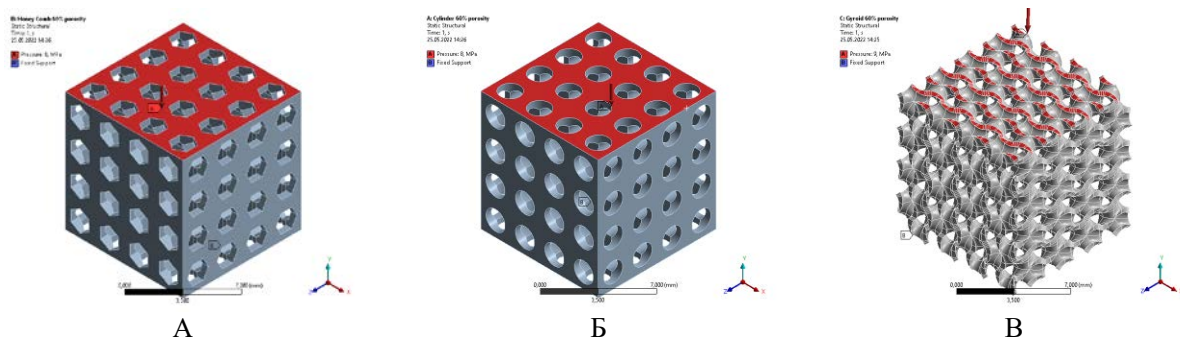


Рис. 4. Граничные условия расчета.

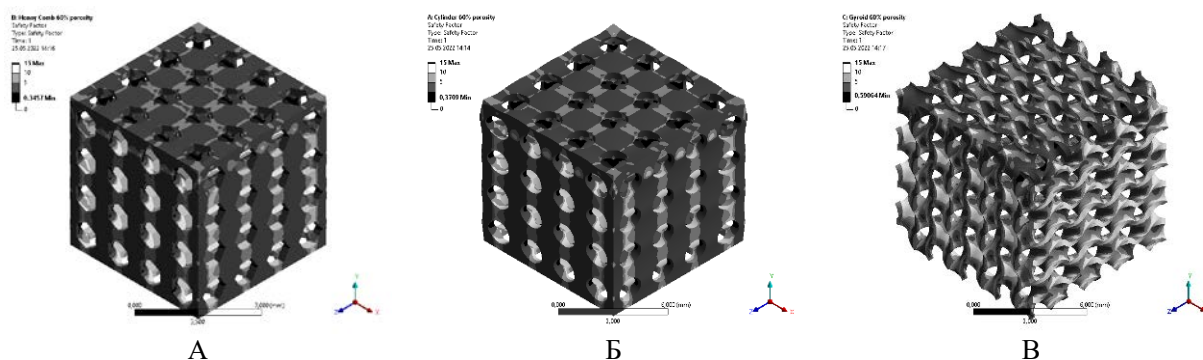


Рис. 5. Коэффициент запаса прочности.

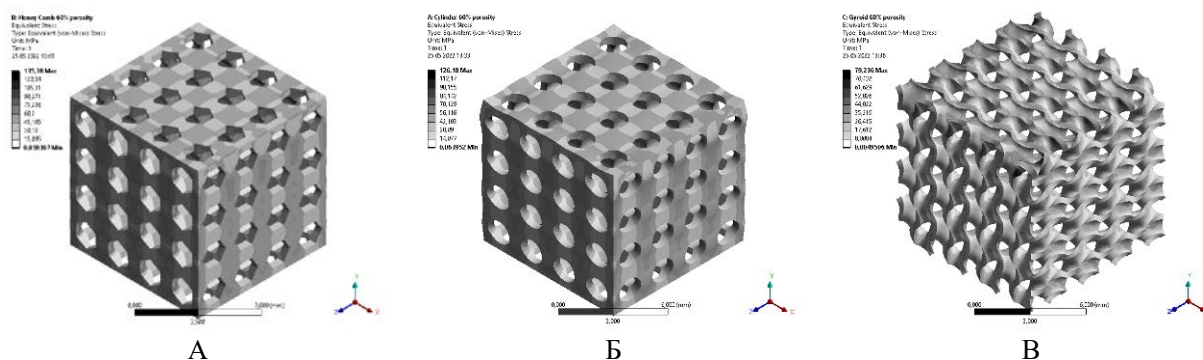


Рис. 6. Профили распределения напряжения.

Таблица 3. Значения напряжений, возникающих в моделях при приложении к ним давления 8 МПа.

Модель	Минимальное напряжение, МПа	Максимальное напряжения, МПа	Среднее значение напряжения, МПа
А	0,064	126,180	15,016
Б	0,059	135,380	15,994
В	0,005	79,236	9,446

По полученным профилям напряжения можно сделать вывод, что модель, полученная с использованием гироидной поверхности обеспечивает лучшее распределение напряжения.

Заключение

В данном исследовании разработаны три геометрии внутреннего заполнения имплантатов. В качестве материала был выбран полилактид, являющийся биосовместимым и биodeградируемым материалом. С использованием метода конечных элементов на моделях были проведены испытания на сжатие, в котором к каждой модели применялось давление, равное 8 МПа. По результатам исследования определен коэффициент запаса прочности и получены профили распределения напряжения для каждой модели внутреннего заполнения. Наибольший коэффициент запаса прочности показала модель, построенная с использованием гироидной поверхности. Модели, полученные удалением перпендикулярных

цилиндров и шестигранных призм, подвергаются более существенному разрушению. По полученным профилям распределения напряжений и значениям максимального, среднего и минимального напряжения определено, что наилучшее распределение напряжений обеспечивает гироидная структура.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Список литературы

1. Lichte P., Pape H. C., Pufe T., Kobbe P., Fischer H. Scaffolds for bone healing: concepts, materials and evidence //Injury. – 2011. – vol. 42, no. 6. – pp. 569-573.
2. Jetté B., Brailovski V., Simoneau C., Dumas M., Terriault P. Development and in vitro validation of a simplified numerical model for the design of a biomimetic femoral stem //Journal of the mechanical

behavior of biomedical materials. – 2018. – vol. 77. – pp. 539-550.

3. Jia D., Li F., Zhang C., Liu K., Zhang Y. Design and simulation analysis of Lattice bone plate based on finite element method //Mechanics of Advanced Materials and Structures. – 2019. – pp. 1-11.

4. Zhou Z., Buchanan F., Mitchell C., Dunne N. Printability of calcium phosphate: calcium sulfate powders for the application of tissue engineered bone scaffolds using the 3D printing technique //Materials Science and Engineering: C. – 2014. – vol. 38. – pp. 1-10.

5. Chen W. M., Xie Y. M., Imbalzano G., Shen J., Xu S., Lee S. J., Lee P. V. S. Lattice Ti structures with low rigidity but compatible mechanical strength: Design of implant materials for trabecular bone //International Journal of Precision Engineering and Manufacturing. – 2016. – vol. 17, no. 6. – pp. 793-799.

6. Von Wilmowsky C., Moest T., Nkenke E., Stelzle F., Schlegel K. A. Implants in bone: Part II. Research on implant osseointegration //Oral and maxillofacial surgery. – 2014. – vol. 18, no. 4. – pp. 355-372.

7. Egan P. F., Gonella V. C., Engensperger M., Ferguson S. J., Shea K. Computationally designed lattices with tuned properties for tissue engineering using 3D printing //PloS one. – 2017. – vol. 12, no. 8. – pp. 18-29.

8. Vishnurajan P., Karuppudaiyan S., Singh D. K. J. Design and Analysis of Feature Primitive Scaffold Manufactured Using 3D-Printer—Fused Deposition Modelling (FDM) //Trends in Mechanical and Biomedical Design. – 2021. – pp. 577-588.

9. Kadir M. R. A., Syahrom A., Öchsner A. Finite element analysis of idealised unit cell cancellous structure based on morphological indices of cancellous bone //Medical & biological engineering & computing. – 2010. – vol. 48, no. 5. – pp. 497-505.

10. Choi W. J., Cripton P. A., Robinovitch S. N. Effects of hip abductor muscle forces and knee boundary conditions on femoral neck stresses during simulated falls //Osteoporosis International. – 2015. – vol. 26, no. 1. – pp. 291-301.

УДК 544.774.2

Пашкин Е.А., Кислинская А.Ю., Цыганков П.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ С SiC ЧАСТИЦАМИ КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Пашкин Евгений Алексеевич – бакалавр 3-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов; pashkin.ea2001@mail.ru.

Кислинская Алина Юрьевна – аспирант 1-го года обучения кафедры химического и фармацевтического инжиниринга.

Цыганков Павел Юрьевич – кандидат технических наук, старший преподаватель, научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

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

В данной статье представлены результаты электрохимических исследований микрочастиц пористых углеродных аэрогелей с внедренными SiC частицами, графита и частиц кремнеграфита (SiC) как материалов для анода литий-ионных аккумуляторов. Были проведены сравнения таких характеристик, как токовый КПД, ёмкость и напряжение данных материалов. Результаты исследований электрохимических характеристик показали, что микрочастицы углеродного аэрогеля с внедренными SiC частицами обладают значительно большей ёмкостью (556,60 мАч/г), чем графит (511,15 мАч/г), но меньшей, чем SiC частицы. Значение токового КПД для пористых углеродных аэрогелей с внедренными SiC частицами (97,52%) является наибольшим среди трёх материалов, для графита оно составляет 96,38 %, а для SiC частиц 80,55%.

Ключевые слова: накопители энергии, аэрогель, карбид кремния, электрохимические испытания.

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF POROUS COMPOSITES WITH SiC PARTICLES AS MATERIALS FOR ENERGY STORAGE

Pashkin E.A., Kislinskaya A.U., Tsygankov P.U.

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

This article presents the results of electrochemical studies of porous carbon aerogels with embedded SiC particles, graphite and silica (SiC) particles as materials for the anode of lithium-ion batteries. Such characteristics as current efficiency, capacitance and voltage of these materials were compared. The results of studies of electrochemical characteristics have shown that porous carbon aerogels with embedded SiC particles have a significantly larger capacity (556.60 mAh/g) than graphite (511.15mAh/g), but smaller than SiC particles. The current efficiency value for porous carbon aerogels with embedded SiC particles (97.52%) is the highest among the three materials, for graphite it is 96.38%, and for SiC particles 80.55%.

Keywords: energy storage, aerogel, silicon carbide, electrochemical research.

Введение

Развитие современных технологий привело к значительному увеличению производства портативных электронных устройств, электромобилей и иных беспроводных технических устройств. К таким технологиям относят как возобновляемые источники энергии, так и устойчивые подходы к ее хранению. Всё это привело к увеличению спроса на новые типы высокоэнергетических литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), которые по сравнению с другими видами аккумуляторов обладают рядом преимуществ, в частности большей мощностью, долговечностью, высокой ёмкостью и высокой плотностью энергии [1].

Литий-ионные аккумуляторы являются одним из важнейших компонентов электронных устройств, поэтому к их характеристикам помимо основных требований, таких как большая ёмкость, долговечность, токопроводность [2], предъявляются и другие требования: высокий токовый КПД (более 95%) и стабильность на каждом последующем цикле

зарядки-разрядки. Поэтому исходные материалы для ЛИА имеют ключевое значение. Разработка новых материалов, в том числе композитных, призвана значительно улучшить такие характеристики литий-ионных аккумуляторов, как ёмкость, КПД и циклическая стабильность.

Самым распространённым материалом для анода в литий-ионных аккумуляторах на сегодняшний день является графит. Вместе с тем, ёмкость графита, которая составляет 372 мАч/г, ограничивает максимально возможную ёмкость данных аккумуляторов. Кроме этого, недостатком графитовых анодов является уменьшение ёмкости аккумулятора с каждым циклом заряда-разряда.

Наиболее перспективным материалом для получения анодов литий-ионных аккумуляторов является кремний и его соединения, которые обладают наибольшей теоретической ёмкостью – 4140 мАч/г. Однако, соединения кремния имеют существенный недостаток: при зарядке происходит значительное изменение их объёма (~ 300-400%) за счёт внедрения ионов лития, что приводит к быстрой

деградации анода и уменьшению ёмкости. Данный недостаток затрудняет практическое применение соединений кремния. Одним из способов решения этой проблемы является создание высокопористых углеродных композитов с внедренными кремнийсодержащими материалами [3]. Таковыми являются углеродные аэрогели с внедренными SiC частицами. Высокая пористость углеродных аэрогелей обуславливает высокую скорость диффузии ионов Li⁺ и скорость зарядки. За счёт высокой пористости данных материалов изменение объема SiC частиц возможно без разрушения целостности материала анода. В свою очередь углеродная оболочка обеспечивает высокую электропроводность и механическую прочность материала [3].

В данной работе были проведены электрохимические испытания графита, SiC частиц и композита углеродный аэрогель/SiC для использования в анодах литий-ионных аккумуляторов.

Экспериментальная часть

Ранее была разработана методика получения пористых углеродных аэрогелей с SiC частицами для использования в качестве материала анода в литий-ионных аккумуляторах. Основные этапы методики: приготовление дисперсии SiC частиц в воде, распыление через форсунку Glatt в 1% раствор CaCl₂, ступенчатая замена растворителя на изопропиловый спирт, сверхкритическая сушка, пиролиз в среде аргона. Нанесение проводящей углеродной оболочки позволяет повысить электропроводность и механическую прочность полученных композитов. Проведенные измерения показали, что материалы соответствуют структурным, электрохимическим и механическим характеристикам для использования в анодах литий-ионных аккумуляторов [4]. Результаты физико-химических исследований пористых углеродных аэрогелей с внедренными SiC частицами представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты физико-химических исследований пористых углеродных аэрогелей с внедренными SiC частицами

Содержание SiC, %	80
Удельная поверхность, м ² /г	34
Удельное сопротивление, Ом·см	0,18/0,07
Истинная плотность, г/см ³	2,2
Пористость, %	84,55
Содержание С, масс. %	85,98
Содержание Н, масс. %	0,58
Содержание N, масс. %	-

Для сравнительных испытаний были изготовлены электроды из графита, кремнеграфита и композита углеродный аэрогель-SiC частицы. В качестве токопроводящей добавки использовали сажу, в качестве связующего –

поливинилиденфторида (ПВДФ), растворителя – N-метилпирролидон, исходя из расчета, что концентрация сухого остатка (углеродные компоненты + связующее) составляет 50-60 мас. % от общей массы получаемой суспензии, концентрация связующего составляет 6 масс. % от общей массы сухого остатка, а концентрация сажи – 2 масс.%. Активный слой наносили на медную фольгу толщиной 9 мм на намазной установке с установленным зазором 200 мкм. Фольгу с нанесенным активным слоем сушили на воздухе при t = 100 °С в течение 10 минут. Результаты измерения поверхностного сопротивления изготовленных электродов представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Поверхностное сопротивление электродов, изготовленных из различных анодных материалов

Материал	Сопротивление, Ом/кв
Графит	1
Кремнеграфит	20
Графит + SiC-аэрогель (50:50)	2,8

Результаты электрохимических испытаний электродов из графита, кремнеграфита (SiC) и композита углеродный аэрогель/SiC представлены в таблице 3. В ней приведены максимальные значения ёмкости на каждом цикле зарядки-разрядки для трех испытываемых материалов. Также была рассчитана кулоновская эффективность (КПД токовый) для описания высвобожденной ёмкости аккумулятора, которая представляет собой отношение разности максимальной ёмкости после зарядки и минимальной ёмкости после разрядки на данном цикле к разности максимальной ёмкости после зарядки на данном цикле и минимальную ёмкости после разрядки на предыдущем цикле (уравнение 1).

$$\text{КПД, \%} = \frac{(C_{\text{max.зар}} - C_{\text{min.раз}})}{(C_{\text{max.зар}} - C_{\text{min.раз (предыдущий цикл)}})} \quad (1)$$

где $C_{\text{max.зар}}$ – максимальная ёмкости после зарядки,
 $C_{\text{min.раз}}$ – минимальная ёмкость после разрядки,
 $C_{\text{min.раз (предыдущий цикл)}}$ – минимальная ёмкость после разрядки на предыдущем цикле.

Кулоновская эффективность литий-ионных аккумуляторов — 100%. Однако с учетом потерь в системе управления эффективность литий-ионных батарей — 90 — 95%. Если это значение меньше, можно утверждать, что ЛИА с данным материалом анода имеет недостаточную кулоновскую эффективность (КПД).

Таблица 3. Электрохимические характеристики электродов, изготовленных из различных анодных материалов

	Графит		Кремнеграфит (SiC)		Углеродный аэрогель/SiC		
	1 цикл	2 цикл	1 цикл	2 цикл	1 цикл	2 цикл	3 цикл
Напряжение (max заряд), В	3,18	0,55	1,93	0,47	2,86	0,47	0,50
Ёмкость (max), мАч/г, зарядка	407,34	511,15	441,25	602,44	352,44	508,64	556,60
КПД токовый, %	74,54	96,38	63,48	80,55	55,68	86,39	97,52

В таблице 3 приведены максимальные значения ёмкости на каждом цикле зарядки-разрядки для трех испытываемых материалов.

ЛИА с электродом из кремнеграфита (SiC) продемонстрировал наибольшую максимальную ёмкость на 2 цикле (602,44 мАч/г), однако значения КПД на 1 и 2 цикле составляет всего 63,48 % и 80,55 %, что является недостаточным для эффективной работы аккумулятора, что может быть связано с разрушением материала в ходе зарядки из-за значительного увеличения объема кремнийсодержащего материала в процессе внедрения ионов лития в материал анода (т.е. зарядки). После проведения электрохимических экспериментов, сборка электрода была вскрыта и выявлено, что SiC частицы разрушились после 2 цикла.

ЛИА с электродом из графита имеет наибольшее значение КПД на 2 цикле (96,38 %). Если КПД электрода составляет >95 %, то можно говорить об эффективном работе аккумулятора с небольшим высвобождением ёмкости. Однако, максимальная ёмкость графита является наименьшей (511,15 мАч/г) среди всех трех материалов.

Максимальная ёмкость ЛИА с электродом из композита углеродный аэрогель/SiC (50:50) увеличивается с каждым циклом и достигает 556,60 мАч/г на 3 цикле. Данное значение ёмкости занимает промежуточное значение между максимальной ёмкостью электрода из графита и максимальной ёмкостью электрода из кремнеграфита (SiC). КПД увеличивается с каждым циклом и достигает 97,52% на 3 цикле. Данное значение КПД является максимальным среди всех испытываемых материалов. После проведения электрохимических экспериментов, сборка электрода была вскрыта, и видимых повреждений не установлено, литий был равномерно распределён в объёме анода.

Заключение

Полученные результаты электрохимических испытаний позволяют утверждать, что графит имеет высокое значение токового КПД (96,38 %) и не разрушается в процессе зарядки – разрядки. SiC частицы обладают наибольшим значением ёмкости (602,44 мАч/г), однако имеют низкое значение токового КПД (80,55 %) и разрушаются после 2 цикла из-за объемного расширения в ходе внедрения ионов лития при зарядке, что делает чистые SiC частицы непригодными для использования в ЛИА. Полученные нами композиты углеродный аэрогель/SiC имеют наибольшее значение токового КПД (97,52%) и достаточно высокую ёмкость (556,60 мАч/г), а также не разрушаются в процессе зарядки благодаря пористой защитной углеродной оболочке. Результаты указывают на то, что покрытые пористой углеродной оболочкой SiC частицы являются перспективным материалом для использования в ЛИА.

Список литературы

1. Nayak P. K. et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises //Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – Т. 57. – №. 1. – С. 102-120.
2. Yoshino A. Development of the lithium-ion battery and recent technological trends //Lithium-ion batteries. – Elsevier, 2014.
3. Li X. et al. Hollow core-shell structured porous Si-C nanocomposites for Li-ion battery anodes //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22, №. 22. – P. 11014-11017.
4. Пашкин Е. А., Кислинская А. Ю., Цыганков П. Ю. Разработка методов получения пористых композитов с SiC частицами как материалов для накопителей энергии //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXV. – С. 101.

УДК 685.65

Ренжина В.И., Зубарев А.М.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА В СПОРТИВНОЙ ОТРАСЛИ

Ренжина Валерия Игоревна – бакалавр 4-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; valeriarenzhina@gmail.com

Зубарев Андрей Михайлович ассистент кафедры защиты от коррозии;

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

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

В рамках настоящей статьи выявлено, что достижения в области спорта зависят не только от подготовки спортсмена, но и от инвентаря, который он использует. Для поддержания высокого уровня подготовки спортсменов и, следовательно, большего количества спортивных достижений необходимо уделять большое внимание технологиям производства инвентаря. Так, например, наиболее широкое применение в спортивной сфере находят полимерные материалы, армированные различными волокнами.

Ключевые слова: спортивный инвентарь; композиционные материалы; волокна; материалы; полимеры.

THE RELEVANCE OF THE PRODUCTION TECHNOLOGIES DEVELOPMENT IN THE SPORTS INDUSTRY

Renzhina V.I., Zubarev A.M.

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

Within the framework of this article, it was revealed that achievements in the field of sports depend not only on the preparation of the athlete, but also on the inventory that he uses. In order to achieve and maintain a high level of training of athletes and, therefore, more sporting achievements, it is necessary to pay great attention to equipment production technologies. For example, polymer materials reinforced with various fibers are the most widely used in the sports field.

Keywords: sports equipment; composite materials; fiber; materials; polymers.

В настоящее время спортивные достижения играют большую роль не только как индивидуальные достижения спортсмена, но служат для поднятия престижа страны, которую представляет тот или иной участник соревнований. Однако, за счет того, что технологии шагнули далеко вперед, на данный момент существует множество различных видов спортивного инвентаря, которые помогают спортсмену достичь более высокого результата. На диаграмме (рисунок 1) можно наглядно увидеть распределение спроса на товары, применяемые в различных видах спорта.

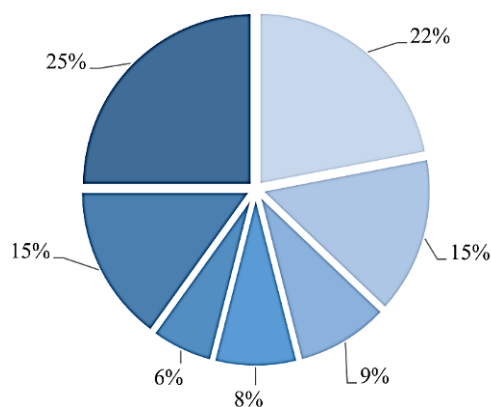


Рис. 1 Спрос на спортивные товары в Российской Федерации

1 – фитнес и бодибилдинг; 2 – гимнастика; 3 – товары для лыжного спорта; 4 – товары для туризма; 5 – бильярд и единоборства; 6 – баскетбол, легкая атлетика и экстремальные виды спорта; 7 – бадминтон, теннис, футбол, дайвинг [1].

В связи с вышеназванными причинами, к профессиональному инвентарю применяются повышенные требования. До того, как технологии совершили большой скачок в производстве спортивного инвентаря использовались такие стандартные материалы, как древесина, стали, сплавы алюминия и т. д. В настоящее же время большое применения во всех областях, а не только в спортивной отрасли нашли полимерные композитные материалы. Спортивный инвентарь из данных материалов обладал недоступными для старого инвентаря легкостью, механическими характеристиками, пластичностью и экологичностью, что позволило развивать большую скорость в

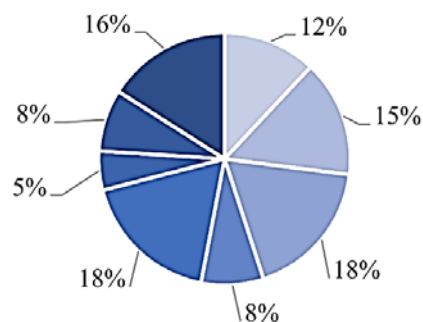
- 1 состязаниях, где это необходимо, и лучше
- 2 реализовать потенциал спортсмена. Также данные материалы могут быть использованы для создания
- 3 более прочной и легкой защитной амуниции, что
- 4 позволяет снизить количество травм [2].
- 5 Отдельно следует отметить, что охрана
- 6 окружающей среды является одной из главнейших
- 7 текущих целей, а загрязнение атмосферы – одна из самых больших проблем всего человеческого общества. Поэтому достижение высокой технологичности производства, а также возможность повторного использования и утилизации встает на один уровень с другими важными частями бизнес-процесса, такими как сбыт и само производство.

Новые полимерные композиционные материалы нашли применение в сфере производства инвентаря для различных изделий спортивной индустрии, таких как лыжи и лыжные палки, корпуса каноэ и яхт,

рамы велосипедов, теннисные бейсбольные ракетки, хоккейные клюшки и клюшки для гольфа, а также многого другого. Тот факт, что индустрия спорта и отдыха потребляет 12% от всей структуры потребления углеродных материалов в мире (рисунок 2), еще раз доказывает перспективность и удобство использования полимерных композиционных материалов [3].

Сами по себе композитные материалы – это многокомпонентные материалы из двух и более компонентов с различными физическими свойствами, комбинация которых приводит к получению материала с характеристиками, которые отличаются от свойств исходных компонентов.

Так для производства спортивного инвентаря часто используются композиционные материалы, армированные различными волокнами. Каждый вид волокон позволяет наделять материал особыми свойствами (рисунок 3). Например, в производстве лыжного инвентаря, а именно беговых лыж обычно используются волокна углерода.



- индустрия спорта и отдыха
- авиакосмическая техника
- автомобилестроение
- строительство
- ветроэнергетика
- судостроение
- баллоны высокого давления
- другое

Рис. 2 Мировая структура потребления углеродных материалов [3].

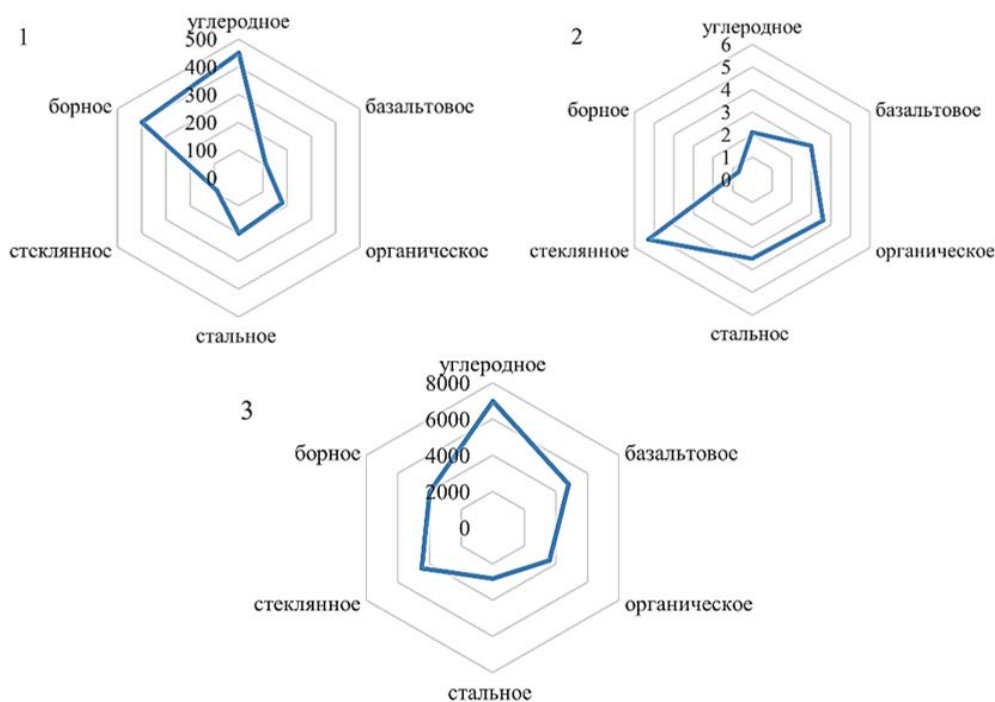


Рис. 3 Сравнительные характеристики различных типов волокон

1 – максимальное значение модуля упругости при растяжении, ГПа; 2 – Максимальное значение удлинения при разрыве, %; 3 – максимальное значение прочности при растяжении, МПа [3].

Примером того, как использование технологий в спортивном инвентаре могут улучшить результаты может послужить использование на Олимпийских играх в Сиднее специально спроектированных фирмой Adidas костюмов, названных Fast Skin. При использовании данных костюмов все без исключения спортсмены достигли более высоких результатов. Это было достигнуто за счет использования материалов с разной жёсткостью и ворсистостью, так при соприкосновении с водой создавались крошечные завихрения воды, позволяющие снизить трение тела спортсмена с водой. Анализ результатов показал, что данные характеристики костюма

позволяли снизить трение с водой на 3%, что приводило к конечному увеличению скорости спортсмена в среднем на 7,5% чем без костюма [4].

Однако, в настоящее время в Российской Федерации остро встал вопрос о необходимости импортозамещения в связи с текущей геополитической обстановкой в мире и трудностями в экономическом секторе. Если проанализировать поставщиков композиционных материалов в России, то можно сделать вывод о том, что большинство материалов были ввезены из других стран и при возникновении проблем с импортом тут же возникает проблема недостатка необходимых

материалов, так как российский рынок композитных материалов существует совсем недавно [5].

Также государство сегодня крайне заинтересовано в развитии предпринимательства в спорте. Успехов в данном направлении возможно достичь с помощью привлечения различных категорий граждан к занятиям спортом. В рамках стратегии развития физической культуры и спорта до 2030 года показатель уровня вовлеченности различных категорий граждан должен возрасти до 70%. Один из путей достижения такого высокого коэффициента вовлеченности – развитие производств и технологий в сфере производства спортивного инвентаря [6].

Также после пандемии у многих людей более остро встал вопрос поддержания спортивной формы и укрепление на этом фоне своего здоровья. В качестве примера можно привести ежегодные марафоны, такие как лыжня России и Московский марафон. С каждым годом в них принимает участие все больше людей, что еще раз показывает их стремление в реализации себя в спорте.

Заключение

Благодаря разнообразности видов спорта, есть возможность найти применение для многих технологий, что позволит получить спортивный инвентарь с необходимыми технологическими и эксплуатационными свойствами, что позволит дать преимущество спортсмену, использующему его. В данной статье были более подробно рассмотрено применение полимерных композиционных материалов и различных волокон, которыми их можно армировать.

В настоящее время у России есть потенциал для развития производства спортивного оборудования, что позволит занять свою нишу на мировом рынке и послужит скачком для профессионального роста российских спортсменов, а также облегчит любителям интеграцию в интересующий их вид спорта.

Список литературы

1. Сахно Е.А., Парфенова Е.Н., Исследование спроса на рынке спортивных товаров и услуг в России // Инновационная экономика: перспективы развития и совершенствования – 2018. – №7 (33), том 2 – с. 156–160
2. Zhang L., The application of composite materials in sports equipment // 5th International Conference on Education, Management, Information and Medicine (EMIM 2015) – 2015. – P. 450–453.
3. Клименко О.Н., Валуева М.И., Полимерные и полимерные композиционные материалы в спорте (обзор) // Композиционные материалы – 2020. – с. 81–89.
4. Salakhov D.Y., Konovalov I. E., Current forecasting trends of sporting achievements // Наука и спорт: современные тенденции – 2016. – №2, том 11 – с. 92-95.
5. Юсуфов А.С., Магомедалиев Г.Г., Перспективы использования композитных материалов // E-SCIO – 2019. – №7(34) – с. 100–107.
6. 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.

УДК 657.622

Рублева С.А., Зубарев А.М.

АНАЛИЗ ФИНАНСОВО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПУБЛИЧНОГО АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА "ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ "НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ"

Рублева Софья Алексеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; sofarub@yandex.ru

Зубарев Андрей Михайлович – ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрена часть финансовых показателей, характеризующих экономическое состояние компании, а также рассмотрено количество произведенных тонн продукции. Выявлены предположения о влиянии на динамику показателей финансовых коэффициентов. По результатам расчетов выяснены основные показатели, влияющие на изменения количества произведенной продукции. Рассчитана вероятность банкротства.

Ключевые слова: финансовые коэффициенты, вероятность банкротства, технологические показатели.

ANALYSIS OF FINANCIAL AND TECHNOLOGICAL INDICATORS OF PJSC MMC NORILSK NICKEL

Rubleva S.A., Zubarev A.M.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

9 Miusskaya Square, Moscow, 125047, Russia.

The article considers some of the financial indicators characterizing the economic condition of the company, as well as the number of tons of products produced. Assumptions about the influence of financial coefficients on the dynamics of indicators are revealed. Based on the results of the calculations, the main indicators affecting the changes in values were found out. The probability of insolvency is calculated.

Keywords: financial coefficients, probability of bankruptcy, technological indicators.

Введение

Современная экономика характеризуется высокой динамичностью и неопределенностью, что в свою очередь требует непрерывного контроля эффективности процессов управления. Контроль над предприятием подразумевает отслеживание финансово-технологических показателей, а так же исследование зависимости количества реализованной продукции от показателей финансового состояния компании.

На примере ПАО «ГМК «Норильский никель» [1], определим какие показатели наиболее наглядно демонстрируют финансовое состояние компании. И дадим оценку некоторым технологическим показателям.

Основная часть

Коэффициенты ликвидности. В первую очередь рассчитаем коэффициенты ликвидности (рис.1): текущей, быстрой и абсолютной [2]. Расчет коэффициентов проводится по бухгалтерской отчетности за период с 2018 по 2021 год.

Коэффициент текущей ликвидности является отношением оборотных активов к текущим обязательствам. Принято считать, что коэффициент наиболее информативен для инвесторов, так как отражает способность компании оплачивать текущие счета. Нормативное значение варьируется от 1,5 до 2,5. При значении более 3 можно сделать вывод о нерациональном использовании ресурсов (1).

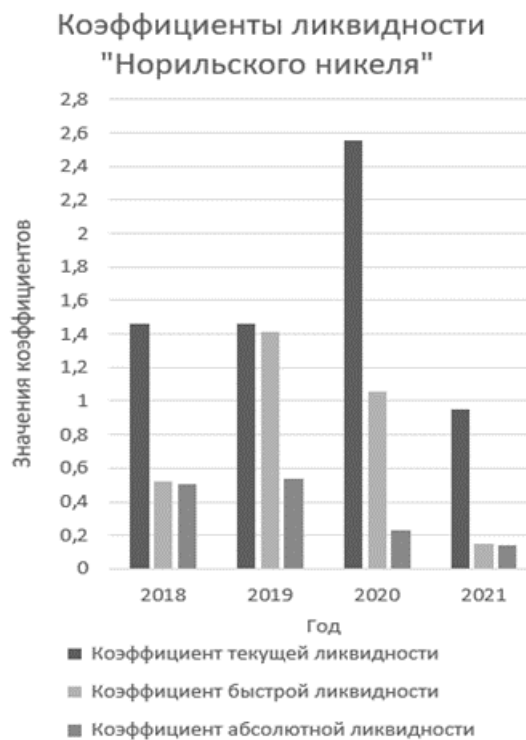


Рис.1 Коэффициенты ликвидности ПАО «ГМК «Норильский никель».

Коэффициент быстрой ликвидности является отношением суммы краткосрочных дебиторских задолженностей и финансовых вложений вместе с

денежными средствами к текущим обязательствам. Наиболее информативен для банков, так как коэффициент показывает более точную оценку платежеспособности компании именно для кредитов. Нормативное значение невелико – 0,7- 1 (2).

Коэффициент абсолютной ликвидности рассчитывается как сумма денежных средств и краткосрочных финансовых вложений, деленная на текущие обязательства. Расчет похож на расчет коэффициента быстрой ликвидности, но без учета дебиторской задолженности. Нормой считается показатель выше 0,2 (3).

По диаграмме можно заметить резкий спад значений в 2021 году. Предположительно, это связано с авариями, произошедшими на предприятии «Норильского никеля». А также из-за существенных затрат на реорганизацию производства с ориентированием на принципы устойчивого развития и ESG: в 10-х годах XXI века в Организации Объединенных Наций были приняты 17 взаимосвязанных целей, которые легли в основу документа Генассамблеи «Преобразование нашего мира: Повестка дня в области устойчивого развития на период до 2030 года» [3]. Компании, которые придерживаются этих принципов, в рамках методов управления затрагивают ESG (англ. Environment, Social, and Corporate Governance, экологичное, социально-ориентированное корпоративное управление).

Однако судить о финансовом состоянии компании только по коэффициентам ликвидности – неверно. Рассмотрим еще несколько различных показателей.

Коэффициенты финансовой независимости и зависимости. Коэффициент финансовой независимости (рис.2) (рис.2) характеризуется отношением собственного капитала и резервов к суммарным активам [2].

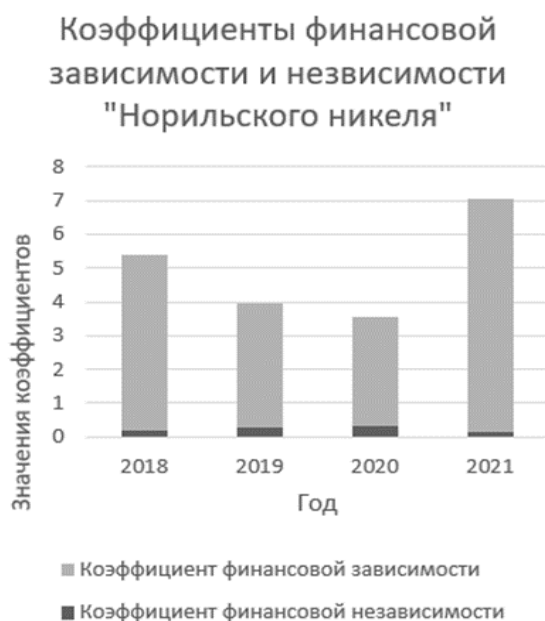


Рис.2. Диаграмма коэффициентов финансовой зависимости и независимости по годам.

Чем выше значение этого коэффициента, тем лучше финансовое состояние компании, т.е. выше финансовая независимость предприятия. Нормативное значение колеблется в зависимости от сферы деятельности предприятия и экономики страны в целом, поэтому принято рассматривать в динамике.

В связке с коэффициентом финансовой независимости принято рассматривать коэффициент финансовой зависимости (рис.2) [2]. Он является обратным показателем коэффициента финансовой независимости. Чем меньше этот показатель, тем выше стабильность компании. Тенденция к снижению также приветствуется.

Показатели коэффициентов отражают внутренние изменения в компании, несмотря на положительную динамику до 2020 года включительно, последующий год оказывается для «Норильского никеля» выбивающимся из общей тенденции.

Расчет вероятности банкротства. Для общего ознакомления с финансовым состоянием и пониманием за счет чего «Норильский никель» является лидер горно-металлургической промышленности в России и мире. Для этого рассчитаем вероятность банкротства по модели Сайфуллина-Кадыкова [4].

Общий принцип подсчета выражается одной формулой:

$$R = 2 * K1 + 0,1 * K2 + 0,08 * K3 + 0,45 * K4 + K5,$$

где, $K1$ – коэффициент обеспеченности собственными средствами (отношение собственных оборотных средств к оборотным средствам);

$K2$ – коэффициент текущей ликвидности (рассчитан выше);

$K3$ – коэффициент оборачиваемости активов (отношение выручки от продаж к средней стоимости активов);

$K4$ – коммерческая маржа (рентабельность реализации продукции рассчитывается как отношение прибыли от продаж к выручке в процентах);

$K5$ – рентабельность собственного капитала (является отношением чистой прибыли к средней величине собственного капитала в процентах).

Если значение итогового показателя $R < 100$ вероятность банкротства предприятия высокая, если $R > 100$, то вероятность низкая. Рассчитаем показатели за 2021 год:

$$K1 = -2,023167453;$$

$$K2 = -0,698374424;$$

$$K3 = 0,832049905;$$

$$K4 = 46,92544781;$$

$$K5 = 90,44513472;$$

$R = 107,5119779$ – вероятность банкротства низкая, что связано в первую очередь с высоким уровнем реализации продукции, а также высоким значением чистой прибыли.

Посмотрим на динамику производства товарных металлов группой компаний «Норильский никель» (рис.3).

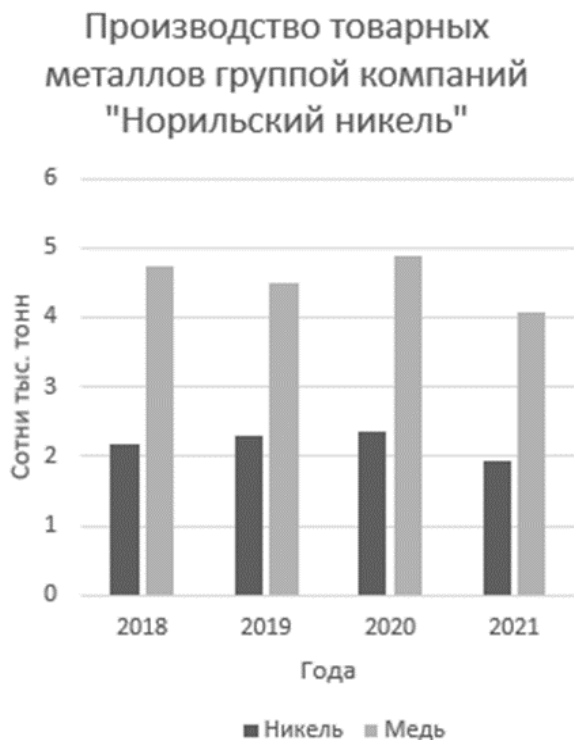


Рис.3 Производство товарных металлов группой компаний "Норильский никель" по годам.

Количество производимых никеля и меди – основных товарных металлов «Норильского никеля» в среднем не подвержено серьёзным изменениям. На основании высоких показателей рентабельности реализации продукции, а также высокой рентабельности собственного капитала, можно сделать вывод, что, не смотря на заморозку части

финансового резерва «Норильского никеля», а также ненормированные показатели ликвидности, компания остается стабильной в условиях колебания внешних факторов.

Заключение

На основании рассчитанных данных делаем вывод о высоком уровне стабильности ПАО «ГМК «Норильский никель» в кризисных условиях. Постоянный мониторинг и совершенствование на основании данных способствует повышению качества продукции и увеличивает оперативность менеджмента предприятия [5]. Особенно сегодня компаниям следует проводить контроль и модернизировать методы управления на основе получаемых данных.

Список литературы

1. Отчеты и результаты «Норильского никеля» [сайт] URL: <https://www.nornickel.ru/investors/reports-and-results/#2021> (дата обращения: 19.05.2022)
2. Ковалев В.В. Финансовый анализ: методы и процедуры. -М.; Финансы и статистка, 2002. – 560 с
3. Добровольный национальный обзор хода осуществления Повестки дня в области устойчивого развития на период до 2030 года //Аналитический центр при правительстве Российской Федерации [сайт] URL: <https://ac.gov.ru/publications> (дата обращения: 21.05.2022).
4. Модель Сайфуллина-Кадыкова сайт] URL: <https://beintrend.ru/2011-06-20-17-05-06> (дата обращения 15.05.2022)
5. Свердлина Е.Б Мониторинг финансового состояния организации //Вестник Омского университета. Серия «Экономика». 2010.

УДК 66.094.258.097

Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шевченко А.А. Русаков Д.А.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ С УЧЕТОМ ИХ ДЕЗАКТИВАЦИИ

Писаренко Елена Витальевна – доктор технических наук, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: evpisarenko@mail.ru;

Пономарев Андрей Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН;

Шевченко Анна Анатольевна – аспирантка 1 года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Русаков Денис Андреевич – студент 4 курса бакалавриата кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

ФГБУН «ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН»,

Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28.

Рассмотрены различные цеолитсодержащие катализаторы дегидрирования легких алканов в олефины, проанализирована их активность, селективность, стабильность работы. Исследована кинетика дезактивации цеолитсодержащих катализаторов в реакции неокислительного дегидрирования пропана в пропилен. Показано, что Pt-содержащие катализаторы типа MFI, модифицированные Zn, Cu являются высокоэффективными катализаторами в данной реакции. Моделирование процесса в зерне катализатора и каталитическом реакторе позволило рассчитать факторы эффективности работы зерна катализатора и определить оптимальные условия проведения процесса.

Ключевые слова: дегидрирование пропана, цеолиты MFI, кинетика дезактивации, моделирование.

MODELING OF PROPANE DEHYDROGENATION PROCESS OVER ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS TAKING INTO ACCOUNT THEIR DEACTIVATION

Pisarenko E.V.¹, Ponomaryov A.B.², Shevchenko A.A.¹, Rusakov D.A.¹

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

²Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia.

Various zeolite-containing catalysts for the dehydrogenation of light alkanes into olefins are considered, their activity, selectivity, and stability of operation are analyzed. The kinetics of deactivation of zeolite-containing catalysts in the non-oxidative dehydrogenation of propane to propylene has been studied. It has been shown that Pt-containing catalysts of the MFI type modified with Zn and Cu are highly efficient catalysts in this reaction. Simulation of the process in the catalyst grain and the catalytic reactor made it possible to calculate the efficiency factors of the catalyst grain performance and determine the optimal process conditions.

Keywords: propane dehydrogenation, MFI zeolites, deactivation kinetics, modeling.

Процесс дегидрирования легких алканов в олефины является крупнотоннажным процессом производства олефинов. Легкие олефины C₂-C₃ используются для производства полиэтилена и полипропилена, этилбензола, стирола, винилацетата, винилхлорида, кумола, акрилонитрила, пропиленгликоля и других ключевых продуктов химического синтеза. Олефины производятся в традиционных процессах пиролиза (термического, каталитического, в присутствии инициаторов), каталитического крекинга углеводородного сырья, по альтернативным технологиям – МТО (метанол в олефины) или МТР (метанол в пропилен), PDH (дегидрирование легких алканов, например, дегидрирование пропана), СТО (уголь в олефины), FTO (по Фишеру-Тропшу), ВМТР (биомасса-метанол-олефины).

Известны промышленные технологии дегидрирования легких алканов: Catofin (ABB Lummus), Oleflex (UOP), STAR (Uhde), FBD-4 (Snamprogetti и Yarsintez), PDH (Linde-BASF). В последние годы разработаны новые технологии: ADHO (China University of Petroleum), FCDh (Dow Chemical),

K-PRO (KBR). Промышленные процессы дегидрирования легких алканов проводятся при температурах 550-650°C, давлениях 0,1-6 атм, объемных скоростях 0,5-15 ч⁻¹ в реакторах различных конструкций со стационарными, псевдооживленными или движущимися слоями катализатора. Традиционными промышленными катализаторами дегидрирования легких алканов являются катализаторы K(Na)(1-2%)-CrO_x(18-20%)/Al₂O₃ в процессе Catofin, K(Na)(0-1%)-Pt(<1%)-Sn(1-2%)/Al₂O₃ в процессе Oleflex, Pt-Sn/ZrO₂ в процессе PDH, CrO_x/Al₂O₃ в процессе Snamprogetti и Yarsintez, Pt-Sn/ZnAl₂O₄/CaO-Al₂O₃ в процессе STAR. Основные проблемы при проведении реакций дегидрирования легких алканов на различных катализаторах заключаются в невысокой активности и селективности работы катализаторов, их быстром закоксовывании, и как следствие этого, необходимости частых регенераций катализатора. Поэтому разработка новых высокоэффективных каталитических систем представляет практическую значимость.

Катализаторы на основе Pt являются эффективными катализаторами дегидрирования легких

алканов [1]. Дисперсность и стабильность частиц Pt связана с взаимодействием металл-носитель. Носителями катализаторов дегидрирования легких алканов являются: SiO_2 , γ - и θ - Al_2O_3 , TiO_2 - Al_2O_3 , CeO_2 , CeO_2 - Al_2O_3 , Na-Beta, Sn-Si-Beta, Sn-Beta, Na-ZSM-5, Na-MOR, Na-Y, silicate-1, SBA-15, Na-MCM-22, MCM-41, различные наноглеродные материалы. В качестве

промоторов Pt-содержащих катализаторов используются Sn, Zn, Cu, Co, Ce, Ge, Ga, In, Fe, Mn.

Проведен анализ активности, селективности и стабильности работы различных каталитических систем в реакции дегидрирования легких алканов. Результаты проведенного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Анализ дезактивации катализаторов дегидрирования пропана в пропилен. Оценка констант скоростей дезактивации.

№	Состав катализатора	Условия проведения процесса	Исходная/конечная конверсия, %	Исходная/конечная селективность, %	Время работы, ч	Константа дезактивации катализатора, ч ⁻¹
[2]	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$	T=550°C; P=1 атм.; Расход газа: 20 мл/мин; Состав сырья: $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2:\text{N}_2$ 0,5:1:18,5	1 цикл (8 ч): 48,3/30,2 2 цикл (8 ч): 48,8/30,6 3 цикл (8 ч): 48,9/30,2	1 цикл (8 ч): 86,1/91,7 2 цикл (8 ч): 86,1/91,6 3 цикл (8 ч): 86,1/91,7	24	1 цикл (8 ч): 0,0611 2 цикл (8 ч): 0,0607 3 цикл (8 ч): 0,0627
[3]	$\text{VO}_x(3\%)/\text{SiBeta}$	T=600°C; P=1 атм.; Расход газа: 20 мл/мин; Состав сырья: $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=1:19$	1 цикл (4 ч) 37,7/23,7 2 цикл (4 ч) 37,1/25,1 3 цикл (4 ч) 39,4/25,8 4 цикл (4 ч) 32,7/22,1	1 цикл (4 ч) 88,1/94,5 2 цикл (4 ч) 89,4/94,3 3 цикл (4 ч) 89,4/93,7 4 цикл (4 ч) 92,3/94,5	16	1 цикл (4 ч) 0,1197 2 цикл (4 ч) 0,1008 3 цикл (4 ч) 0,1094 4 цикл (4 ч) 0,1007
[4]	$\text{Co}(10\%)/\text{SiBeta}$	T=600°C; P=1 атм.; Расход газа: 20 мл/мин; Состав сырья: $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=1:19$	1 цикл (6 ч) 85,1/38,2 2 цикл (6 ч) 79,1/41,9 3 цикл (6 ч) 78,5/39,4	1 цикл (6 ч) 90,7/96,8 2 цикл (6 ч) 92,5/96,8 3 цикл (6 ч) 92,3/96,8	18	1 цикл (6 ч) 0,2128 2 цикл (6 ч) 0,1688 3 цикл (6 ч) 0,1827
[5]	PtSn/MFI	T=600°C; P=1 атм.; Расход газа: 21 мл/мин; Состав сырья: $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=5:16$	1 цикл (20 ч) 64,9/37,8 2 цикл (16 ч) 33,6/15,3 3 цикл (16 ч) 21,2/9,9	1 цикл (20 ч) 91,5/95,1 2 цикл (16 ч) 94,5/88,6 3 цикл (16 ч) 95,4/92,9	52	1 цикл (20 ч) 0,0285 2 цикл (16 ч) 0,0503 3 цикл (16 ч) 0,0483
	K-Pt/MFI	T=600°C; P=1 атм.; Расход газа: 21 мл/мин; Состав сырья: $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=5:16$	1 цикл (20 ч) 83,9/24,2 2 цикл (16 ч) 84,1/25,7 3 цикл (16 ч) 83,3/22,1	1 цикл (20 ч) 55,2/93,7 2 цикл (16 ч) 53,7/92,9 3 цикл (16 ч) 55,4/92,4	52	1 цикл (20 ч) 0,0653 2 цикл (16 ч) 0,0780 3 цикл (16 ч) 0,0870
	K-PtSn/MFI	T=600°C; P=1 атм.; Расход газа: 21 мл/мин; Состав сырья: $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=5:16$	1 цикл (70 ч) 72,1/49,4 2 цикл (40 ч) 74,8/47,8 3 цикл (60 ч) 76,4/38,6	1 цикл (70 ч) 90,4/97,3 2 цикл (40 ч) 85,1/96,8 3 цикл (60 ч) 74,6/96,5	170	1 цикл (70 ч) 0,0058 2 цикл (40 ч) 0,0119 3 цикл (60 ч) 0,0121
[6]	Ga(1.5%)-Pt(0.1%)/S-1	T=600°C; P=1 атм.; Расход газа: 21 мл/мин; Состав сырья: $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=1:19$	1 цикл (5 ч) 45,8/42,1 2 цикл (5 ч) 44,3/41,3 3 цикл (5 ч) 45,4/42,5 4 цикл (5 ч) 44,5/41,2	1 цикл (5 ч) 90,9/93,9 2 цикл (5 ч) 91,3/92,4 3 цикл (5 ч) 92,6/93,4 4 цикл (5 ч) 93,6/93,8	20	1 цикл (5 ч) 0,0176 2 цикл (5 ч) 0,0147 3 цикл (5 ч) 0,0138 4 цикл (5 ч) 0,0161

Как видно из данных, представленных в таблице 1 катализаторы дегидрирования пропана быстро закоксовываются, при их регенерации наблюдается незначительная потеря активности, константы скоростей дезактивации большинства катализаторов находятся в диапазоне 0,01-0,1 ч⁻¹.

Методом влажной пропитки получены Pt-содержащие катализаторы типа MFI, модифицированные медью, цинком или медью и цинком различного состава: (0,5%Pt)Na/MFI; (0,5%Pt-2%Zn)Na/MFI; (0,5%Pt-2%Cu)Na/MFI; (0,5%Pt-2%Cu-1%Zn)Na/MFI; (0,5%Pt-1%Cu-1%Zn)Na/MFI. Установлено, что катализатор (0,5%Pt-1%Cu-1%Zn)Na/MFI показал наилучшие результаты по активности, селективности и стабильности работы в реакции дегидрирования пропана.

Эксперименты по изучению кинетики реакции

неокислительного дегидрирования пропана в пропилен проводились в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора при варьировании температур в диапазоне 520-580°C, давлений 0,1-1,0 атм, расхода сырья 1,0-5,0 ч⁻¹, мольного отношения H₂/пропан 0-0,5. Анализ продуктов реакции осуществляли газохроматографически (Кристалл 5000.2). Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.

В таблицах 2 и 3 представлены результаты каталитических экспериментов по изучению реакции дегидрирования пропана в пропилен на катализаторах (0,5%Pt-1%Cu-1%Zn)Na/MFI и (0,5%Pt-2%Cu-1%Zn)Na/MFI, проводимых при температуре 550 °С, давлении 1 атм, подаче в реактор пропана без добавления водорода, расходе пропана 38 мл/мин.

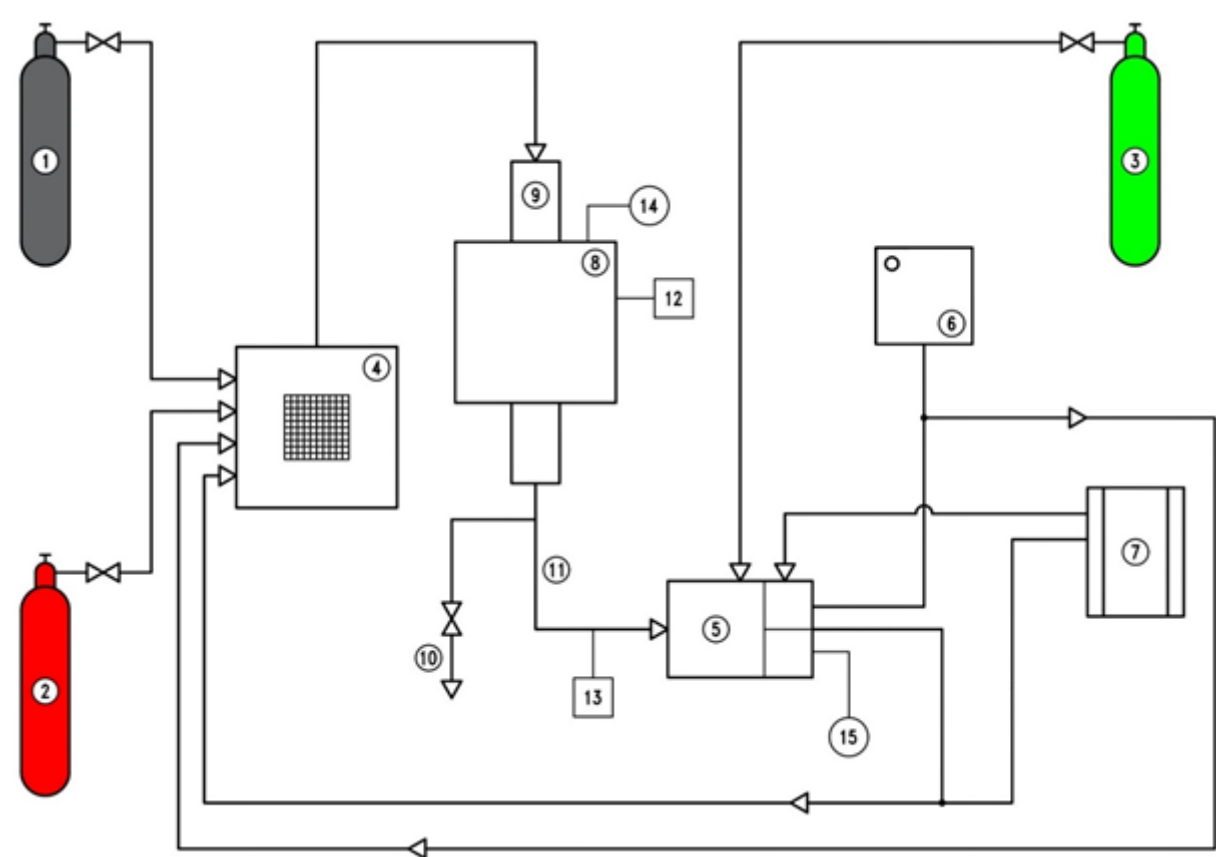


Рис.1 Схема каталитической установки дегидрирования пропана

1 – баллон с азотом; 2 – баллон с пропаном; 3 – баллон с водородом; 4 – формовщик газовых потоков; 5 – хроматограф; 6 – компрессор; 7 – генератор водорода; 8 – печь; 9 – реактор; 10 – выход газа; 11 – линия обогрева; 12,13 – термометр; 14 – термомпара; 15 – манометр.

Таблица 2. Результаты каталитических экспериментов для (0,5%Pt-1%Cu-1%Zn)Na/MFI

Т, °С	Время, ч	Конверсия пропана, %	Селективность по пропилену (экс.), %	Выход пропилена, % масс.
550	0,33	32,61	94,29	30,74
	1,17	32,50	95,89	31,16
	2,0	32,29	96,38	31,12
	3,0	32,00	96,63	30,93
	4,0	31,74	96,78	30,72
	6,0	31,26	96,94	30,30
	8,0	30,76	97,06	29,86

Таблица 3. Результаты каталитических экспериментов для (0,5%Pt-2%Cu-1%Zn)Na/MFI

Т, °С	Время, ч	Конверсия пропана, %	Селективность по пропилену (экс.), %	Выход пропилена, % масс.
550	0,75	32,33	93,38	30,59
	2,0	32,14	94,76	30,46
	3,0	31,94	95,32	30,44
	4,0	31,81	95,73	30,45
	6,0	31,56	96,25	30,38
	7,0	31,42	96,48	30,32

Как видно из данных представленных в таблице 2 конверсия пропана близка к равновесной (30,7%), а селективность по пропилену составляет 97% при 8 ч проведения эксперимента (Т = 550 °С, Р = 1атм). Таким образом, в ходе проведения эксперимента конверсия пропана незначительно падает с 32,61% (исходная) до 30,76% (конечная) при возрастании селективности с 94,29% (исходная) до 97,06% (конечная).

При увеличении содержания меди с 1% до 2% масс. (таблица 3) селективность по пропилену незначительно уменьшается и составляет 96,5% при 7 ч проведения эксперимента при высокой конверсии пропана 31,4%. Катализаторы (0,5%Pt-1%Cu-1%Zn)Na/MFI и (0,5%Pt-2%Cu-1%Zn)Na/MFI показали стабильную работу в широком диапазоне изменения термодинамических переменных (температур 520-580°С, давлений 0,1-1,0 атм) в течение 7-8 ч проведения эксперимента. При проведении последующих регенераций катализаторы полностью восстанавливали свою первоначальную активность. Установлено, что константы скоростей дезактивации синтезированных катализаторов следующие (при Т = 550 °С, Р = 1 атм): 0,0042 для (0,5%Pt-2%Cu-1%Zn)Na/MFI < 0,0075 для (0,5%Pt-1%Cu-1%Zn)Na/MFI < 0,047 для (0,5%Pt-2%Zn)Na/MFI < 0,46 для (0,5%Pt-2%Cu)Na/MFI < 0,51 для (0,5%Pt)Na/MFI. Таким образом, наилучшими образцами являются Pt-содержащие катализаторы, модифицированные медью и цинком.

Кокс в основном образуется в результате

Начальные условия:

$$t = 0; p_{C_3H_8}(0, r) = p_{C_3H_8}(r); p_{C_2H_6}(0, r) = p_{C_2H_6}(r); p_{H_2}(0, r) = p_{H_2}(r); T(0, r) = T(r)$$

Граничные условия Дирихле:

$$1. t > 0; r = 0; \frac{\partial p_{C_3H_8}}{\partial r} = 0; \frac{\partial p_{C_2H_6}}{\partial r} = 0; \frac{\partial p_{H_2}}{\partial r} = 0; \frac{\partial T}{\partial r} = 0;$$

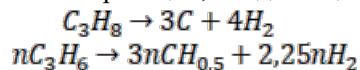
$$2. t > 0; r = R; p_{C_3H_8}(t, R) = p_{C_3H_8,S}; p_{C_2H_6}(t, R) = p_{C_2H_6,S}; p_{H_2}(t, R) = p_{H_2,S}; T(t, R) = T_S$$

где r – текущий радиус; $D_{эф.,i}$ – эффективный коэффициент диффузии i -го компонента, м²/с; p_i – парциальное давление i -го компонента, бар; $\lambda_{эф}$ – эффективный коэффициент теплопроводности; ΔH – изменение энтальпии; T – температура, К. t – время, с; K_P – константа равновесия реакции, бар.

K_i – константа адсорбционно-десорбционного равновесия, бар⁻¹ и k_1 – константа скорости реакции, с⁻¹ рассчитывались как:

$$k_1 = k_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right) \quad (4)$$

протекания реакций крекинга пропана, а также реакций полимеризации, конденсации и т. д.:



Тогда кинетическая модель дезактивации катализатора представима в виде:

$$\frac{dc_c}{dt} = \frac{c_m - c_c}{c_m} r_0 \quad (1)$$

$$r_c = a_c r_0 \quad (2)$$

где a_c – активность катализатора; r_0 – скорость реакции на свежем катализаторе; c_c – концентрация активных центров, занятых коксом; c_m – общая концентрация активных центров.

Для моделирования процесса в зерне катализатора и оценки оптимальных геометрических размеров гранул, а также факторов эффективности работы зерна в отношении ключевого реагента (пропана) и реакций по маршрутам выбрана квазигомогенная модель зерна катализатора с граничными условиями Дирихле и выведены уравнения диффузионной стехиометрии:

$$\begin{cases} \frac{\partial p_{C_3H_8}}{\partial t} = D_{эф.,C_3H_8} \left(\frac{\partial^2 p_{C_3H_8}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial p_{C_3H_8}}{\partial r} \right) - \frac{k_1 (p_{C_3H_8} \frac{p_{C_2H_6} p_{H_2}}{K_P})}{(1 + K_2 p_{C_2H_6} + K_3^{0,5} p_{H_2}^{0,5})^2} \\ p_{C_3H_8}(r) = \frac{D_{эф.,C_3H_8}}{D_{эф.,C_2H_6}} \cdot (p_{C_2H_6,S} - p_{C_3H_8}(r)) + p_{C_2H_6,S} \\ p_{H_2}(r) = \frac{D_{эф.,C_3H_8}}{D_{эф.,H_2}} \cdot (p_{C_2H_6,S} - p_{C_3H_8}(r)) + p_{H_2,S} \\ T(r) = \frac{\Delta H}{\lambda_{эф}} \cdot D_{эф.,C_3H_8} \cdot (p_{C_3H_8} - p_{C_3H_8,S}(r)) + T_S \end{cases} \quad (3)$$

$$K_i = K_{0i} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right) \quad (5)$$

где $k_{01} = 0,1418 \text{ с}^{-1}$; $E_{a1} = 44,7 \text{ кДж/моль}$; $K_{02} = 8,106 \text{ бар}^{-1}$; $\Delta_r H_2 = 94,3 \text{ кДж/моль}$; $K_{03} = 1,013 \text{ бар}^{-1}$; $\Delta_r H_3 = 238,9 \text{ кДж/моль}$ (численные значения параметров при $T = 550 \text{ °С}$), $T_m = 838 \text{ К}$.

С использованием справочных данных, получена зависимость константы равновесия реакции дегидрирования пропана от температуры:

$$K_P = e^{\frac{-116330,45 - 90,01 \cdot T - 0,03 \cdot T^2 + 4,80 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 2,04 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 35,08 \cdot T \cdot \ln T}{8,314 \cdot T}}$$

(6)

Макрокинетические параметры модели зерна катализатора были оценены на основании экспериментальных данных. Для решения квазигомогенной модели зерна катализатора использован метод прогонки. Установлено, что оптимальный радиус гранулы катализатора составляет 3 мм. Фактор эффективности работы

$$\sum_{i=1}^N F_i \cdot c_{p,i} \cdot \frac{dT}{dl} = \left(\sum_{u=1}^p (-\Delta H_u(T)) \cdot r_u(\vec{F}, \vec{k}, T) \right) \cdot \rho_H - K_T \cdot (T - T_x) \cdot \frac{4}{d} \cdot S \quad (8)$$

Начальные условия:

$$l = 0; F_i(0) = F_{i,0}; T(0) = T_0; i = 1, \dots, N.$$

где \vec{F} – вектор мольных потоков реагентов; l – текущая длина каталитического реактора, м; \vec{R}^B – вектор скоростей превращения веществ, моль/(кг·с); \vec{k} – вектор кинетических констант модели; T, T_0 – температура в реакторе и на входе в реактор, К; ρ_H – насыпная плотность катализатора, кг/м³; S – площадь поперечного сечения каталитического реактора, м²; N – число реагентов; $F_i, F_{i,0}$ – мольный поток i -го реагента в реакторе и на входе в реактор, соответственно, моль·с⁻¹; $c_{p,i}$ – молярная теплоемкость i -го реагента, Дж/(моль·К); p – общее число маршрутов реакций; $\Delta H_u(T)$ – тепловой эффект реакции, соответствующий u -му маршруту, Дж/моль; r_u – скорость реакции по u -тому маршруту, моль/(кг·с); K_T – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·К); T_x – температура теплоносителя, К; d – диаметр трубки каталитического реактора, м.

Установлено, что оптимальными условиями проведения процесса неокислительного дегидрирования пропана в пропилен (нанокатализатор 0,5%Pt-1%Cu-1%Zn-MFI) являются $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, $WHSV = 3$ ч⁻¹.

Список литературы

1. Патент РФ 2751701 Пономарев А.Б., Смирнов А.В, Шостаковский М.В., Писаренко Е.В. Катализатор дегидрирования пропана и способ

зерна катализатора для реакции дегидрирования пропана в пропилен равен 0.9.

Для моделирования процесса в проточном каталитическом реакторе выбрана квазигомогенная модель реактора идеального вытеснения:

$$\frac{d\vec{F}}{dl} = \vec{R}^B(\vec{F}, \vec{k}, T) \cdot \rho_H \cdot S \quad (7)$$

получения пропилена с его использованием. Заявл. 2020138961 от 27.11.2020, Опубл. 15.07.2021, бюл № 20.

2. Zhang F., Wu R., Yue Y., Yang W., et al. Chromium oxide supported on ZSM-5 as a novel efficient catalyst for dehydrogenation of propane with CO₂ // Microporous and Mesoporous Materials. – 2011. – V. 145. – P. 194-199.

3. Chen C., Sun M., Hu Z., Liu Y., Zhang S., Yuan Z.-Y. Nature of active phase of VO_x catalysts supported on SiBeta for direct dehydrogenation of propane to propylene // Chinese Journal of Catalysis. – 2020. – V. 41, №2. – P. 276-285.

4. Chen C., Zhang S., Wang Z., Yuan Z.-Y. Ultrasmall Co confined in the silanols of dealuminated beta zeolite: A highly active and selective catalyst for direct dehydrogenation of propane to propylene // Journal of Catalysis. – 2020. – V. 383. – P. 77-87.

5. Lichen L., Lopez-Haro M., Lopes C.W., Chengeng L., Concepcion P. et al. Regioselective generation and reactivity control of subnanometric platinum clusters in zeolites for high-temperature catalysis // Nature Materials. – 2019. – V. 18. – P. 866-873.

6. Wang Y., Suo Y., Lv X., Wang Z., Yuan Z.-Y. Enhanced performances of bimetallic Ga-Pt nanoclusters confined within silicalite-1 zeolite in propane dehydrogenation // Journal of Colloid and Interface Science. – 2021. – V. 593. – P. 304-314.

УДК 662.613.136

Маслов М.С., Комарова С.Г., Гольберг Г.Ю.

КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ ЗОЛЫ УНОСА

Маслов Михаил Сергеевич – студент IV курса кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

Комарова Светлана Григорьевна, кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, komsvetka@yandex.ru, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

Гольберг Григорий Юрьевич, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, gr_yu_g@mail.ru, Россия, Москва, 111020, Крюковский тупик, 4.

Предложена технологическая схема флотации золы уноса для подготовки к последующему выщелачиванию редкоземельных элементов. Обоснован выбор методов технологического контроля параметров процесса флотации, включая непрерывное измерение величин объемного расхода исходной суспензии, продуктов флотации и реагентов с помощью электромагнитных расходомеров, и периодический контроль содержания твёрдой фазы, её зольности и гранулометрического состава в лабораторных условиях.

Ключевые слова: флотация, зола уноса, технологическая схема, технологический контроль.

TECHNOLOGICAL CONTROL OF THE FLY ASH FLOTATION PROCESS

Maslov M.S.¹, Komarova S.G.¹, Golberg G.Yu.²

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

² Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, Moscow.

The flowsheet of fly ash flotation for preparation for the subsequent leaching of rare earth elements is proposed. The choice of methods for technological control of the parameters of the flotation process is justified, including continuous measurement of the volumetric flow rates of the initial suspension, flotation products and reagents using electromagnetic flowmeters, and periodic monitoring of the solids content, its ash content and granulometric composition in laboratory conditions.

Keywords: flotation, fly ash, flowsheet, technological control.

В настоящее время актуальной задачей минерально-сырьевого комплекса России является расширение сырьевой базы для получения редких и рассеянных элементов (РЗЭ), потребность в которых постоянно возрастает [1]. Поэтому возникает необходимость использования техногенного сырья, в том числе золы, образующейся при сжигании углей. На основании современных литературных данных, основная операция по извлечению РЗЭ заключается в обработке золы растворами кислот или щелочей (выщелачивание). При этом для повышения эффективности выщелачивания необходимо выполнить ряд операций по подготовке золы с целью извлечения таких компонентов, как угольные частицы ("недожог"), магнитной фракции, а также спекание со щелочными реагентами. В настоящей работе выполнены исследования с целью разработки технологической документации на ведение важной операции по подготовке золы к извлечению РЗЭ, заключающейся в выделении из золы частиц "недожога" методом пенной флотации, поскольку наличие в золе частиц "недожога" снижает извлечение РЗЭ в раствор в процессе выщелачивания

РЗЭ [2]. До настоящего времени этот процесс в промышленных условиях не реализован. Однако, целесообразность развития методов извлечения РЗЭ из золы уноса обуславливает необходимость разработки технологий для решения этой задачи, в частности, методов контроля параметров процесса флотации золы.

Для получения необходимых исходных данных были выполнены экспериментальные исследования на лабораторных установках ИПКОН РАН. Были установлены значения параметров режима флотации золы, в том числе расхода собирателя (дизельное топливо) и пенообразователя (матилизобутилкарбинола).

На основании полученных данных, с учётом сведений по технологии флотации углесодержащего сырья [3], была предложена технологическая схема процесса флотации золы (рисунок 1), предусматривающая перемешивание суспензии золы с собирателем (дизельное топливо ГОСТ 305-2013), пенообразователем (метилизобутилкарбинол, ТУ 6-02-891-78), собственно флотацию с получением концентрата и отходов.

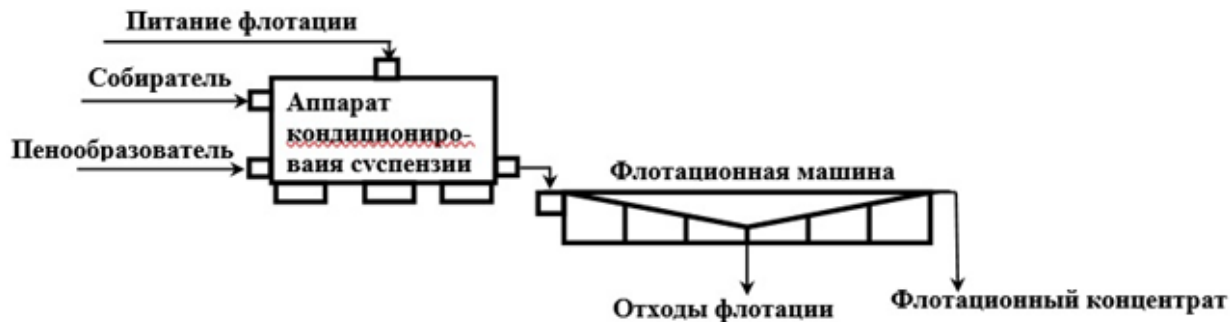


Рис. 1- Технологическая схема флотации золы уноса

На основании полученных результатов лабораторных исследований также были определены значения нагрузок по твердой фазе и объемных расходов для исходной суспензии, концентрата и отходов флотации, с учетом того, что нагрузка по твердой фазе исходной золы составляет 37-60 т/ч, а содержание твердой фазы в исходной суспензии – от 150 до 200 кг/м³.

Исходя из сведений, изложенных в работе [3], а также с учетом практики работы предприятий по обогащению углей, были предусмотрены средства и методы для контроля параметров процесса. Поскольку значения объемного расхода суспензии исходной золы, реагентов, концентрата и отходов целесообразно контролировать непрерывно с индикацией на рабочем месте аппаратчика, то для этого были выбраны электромагнитные расходомеры. На принципиальной схеме (рис. 2) показано устройство электромагнитного расходомера и принцип его работы.

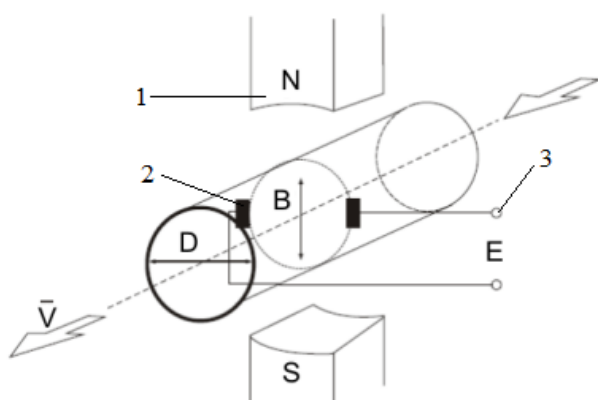


Рис. 2 – Принципиальная схема электромагнитного расходомера:

1 – магнитная система; 2 – измерительные электроды; 3 – электронный преобразователь

Принцип действия расходомера основан на том, что при протекании жидкости через магнитную систему (1) (перпендикулярно магнитному полю) в ней индуцируется электродвижущая сила (ЭДС),

значение которой снимается с измерительных электродов (2) и передается на электронный преобразователь (3), где обрабатывается и выводится в цифровой сигнал. Выбор данных расходомеров обусловлен их универсальностью, ведь данные расходомеры предназначены для измерения объемного расхода различных электропроводящих жидкостей; высокой точностью измерений: предел допускаемой относительной погрешности измерений объемного расхода составляет $\pm 0,5 \%$; возможностью работы в загрязненных средах, в том числе в суспензиях, так как материал электродов подбирается в зависимости от типа измеряемой среды, в данном случае лучше всего подходит нержавеющая сталь марки 03X17H14M2, а внутренняя поверхность первичного преобразователя футеруется материалом, предохраняющим корпус от коррозии и выполняющим термоизоляционную функцию, для данных измерений лучшего всего подходит хлоропреновый каучук; низкому гидравлическому сопротивлению; относительно широком диапазоне измеряемого объемного расхода (от 0,06 до 5000 м³/ч, в зависимости от диаметра условного прохода) [4].

В то же время целесообразно контролировать содержание в исходной золе и продуктах обогащения твердой фазы, её зольность и гранулометрический состав периодически, ориентировочно, один раз в смену. Для этого предусмотрен автоматический отбор накопительных проб указанных продуктов 1 раз в 2 часа по 1 л из соответствующих трубопроводов с последующим анализом в лаборатории. Содержание твердой фазы в исходной суспензии определяют методом выпаривания с последующим взвешиванием высушенной твердой фазы, и определением в ней содержания класса крупности -40 мкм согласно [5] и зольности согласно [6]. Наименования контролируемых параметров, их значения и способы контроля приведены в таблице 1.

Таблица 1- Технологические параметры процесса флотации золы уноса и способы их контроля

Наименование потока	Наименование параметра, единицы измерения	Значения параметров	Периодичность и способ контроля
1	2	3	4
Исходная суспензия (питание флотации)	Объёмный расход, м ³ /ч	250-300	Непрерывно. Расходомер электромагнитный ЭМИС-МАГ 270 Ду 200
	Содержание твёрдой фазы, кг/м ³	150-200	1 раз в смену. Автоматический отбор накопительной пробы 1 раз в 2 часа по 1 л из трубопровода исходной суспензии. Определение в ОТК.
	Выход класса -40 мкм, %	не более 20	—"— ГОСТ 2093-82
	Выход класса +200 мкм, %	не более 5	—"— ГОСТ 2093-82
	Зольность, %	85-90	—"— ГОСТ Р 55661-2013
Собиратель (дизельное топливо)	Объёмный расход, м ³ /ч	0,09-0,14	Непрерывно. Расходомер электромагнитный ЭМ-300-30
Пенообразователь (метилизобутилкарбинол)	Объёмный расход, м ³ /ч	0,035-0,060	Непрерывно. Расходомер электромагнитный ВЗЛЁТ ТЭР DN 10
Суспензия флотационного концентрата	Объёмный расход, м ³ /ч	28-36	Непрерывно. Расходомер электромагнитный ЭМИС-МАГ 270 Ду 200
	Содержание твёрдой фазы, кг/м ³	280-330	1 раз в смену. Автоматический отбор накопительной пробы 1 раз в 2 часа по 1 л из трубопровода флотационного концентрата. Определение в ОТК.
	Зольность, %	22-25	—"— ГОСТ Р 55661-2013
Суспензия отходов флотации	Объёмный расход, м ³ /ч	230-250	Непрерывно. Расходомер электромагнитный ЭМИС-МАГ 270 Ду 200
	Содержание твёрдой фазы, кг/м ³	150-180	1 раз в смену. Автоматический отбор накопительной пробы 1 раз в 2 часа по 1 л из трубопровода отходов флотации. Определение в ОТК.
	Зольность, %	96-100	—"— ГОСТ Р 55661-2013

Заключение

Таким образом, в настоящей работе решена задача по обоснованию и выбору средств и методов контроля технологического процесса флотации золы уноса. Предполагается использовать полученные данные при разработке технологической документации и, в перспективе, при проектировании новых предприятий по переработке золы для извлечения РЗЭ.

Список литературы

1. Крюков В. А. Редкоземельная промышленность - реализовать имеющиеся возможности В. А. Крюков, В. А. Яценко, Я. В. Крюков // Горная промышленность. – 2020, № 5. – С. 68-84.
2. Рябов Ю.В., Делицын Л.М., Ежова Н.Н. Флотационное извлечение углерода из золы угольных ТЭС с использованием смеси керосина и газойля // Обогащение руд. – 2016, № 5. – С. 48-54.
3. Техника и технология обогащения углей. Справочное руководство. Под ред. В.А. Чантурия,

А.Р. Молякко. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Наука, 1995. – 622 с.

4. ЭМ-270.000.000.000.00 РЭ. Расходомеры электромагнитные ЭМИС-МАГ 270. Руководство по эксплуатации.

5. ГОСТ 2093-82. Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.

6. ГОСТ Р 55661-2013. Топливо твердое минеральное. Определение зольности. – М.: Стандартинформ, 2019.

УДК 338.45: 662.6

Свистун М.С., Ульев Л.М., Канищев М.В.

ПИНЧ АНАЛИЗ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ГИДРООЧИСТКОЙ

Свистун Мария Сергеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры логистики и экономической информатики; svistun.mary@gmail.com.

Ульев Леонид Михайлович – профессор кафедры логистики и экономической информатики; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Канищев Максим Викторович – соискатель; РусЭнегроПроект, Россия, Москва, 125080, Волоколамское шоссе 2.

В работе выполнена теплоэнергетическая интеграция установки каталитического риформинга нефти с предварительной гидроочисткой. Для этого с помощью матмоделирования построены потоковая таблица и сеточная диаграмма исходного процесса. Затем, используя правила пинч анализа синтезирована энергоэффективная система теплообмена установки, что позволило снизить удельное потребление горячих утилит на 8%, а холодных на 15%

Ключевые слова: Каталитический риформинг, пинч анализ, нефтеперерабатывающие установки, гидроочистка, теплообмен.

PINCH ANALYSIS OF A CATALYTIC REFORMING UNIT WITH PRELIMINARY HYDROTREATMENT

Svistun M.S.¹, Uluev L.M.¹, Kanishev M.V.²

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

²RusEnegroProject LLC, Volokolamsk Highway 2, 125080 Moscow, Russia;

In the work, the thermal energy integration of the catalytic reforming of oil with preliminary hydrotreatment was carried out. To do this, a flow table and a grid diagram of the initial process are constructed using mat modeling. Then, using the rules of pinch analysis, an energy-efficient heat exchange system of the installation was synthesized, which made it possible to reduce the specific consumption of hot utilities by 8%, and cold utilities by 15%

Keywords: Catalytic reforming, pinch analysis, oil refining plants, hydrotreating, heat exchange.

Введение

Процессы нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности являются одними из наиболее энергоемких процессов среди всех производств. Поэтому поиск и синтез системных технологических решений снижения удельного энергопотребления в этих областях промышленности является актуальной задачей. В России в настоящее время эксплуатируются 39 крупных нефтеперерабатывающих заводов, технологические установки на большинстве из которых были спроектированы и построены вовремя достаточно дешевых энергетических ресурсов, и в настоящее время они эксплуатируются далеко не в оптимальном режиме.

В настоящее время наиболее эффективными методами повышения энергоэффективности промышленных предприятий являются методы интеграции процессов, и, в частности, метод пинч анализа [1]. Методы пинч анализа нашли применение в нефтепереработке, особенно широко они используются при реконструкции установок первичной переработки нефти, поскольку вся нефть, поступающая на НПЗ проходит через эти установки. В работе [2] рассмотрена интеграция установок первичной переработки нефти с учетом технических и экономических ограничений. В монографии [3] обобщили некоторые последние результаты, достигнутые при энергоэффективной реконструкции нефтеперерабатывающих установок. Публикаций, посвященных интеграции процессов на установках вторичной переработке нефти существенно меньше. В работе [4] авторы рассмотрели интеграцию установки

гидроочистки дизельного топлива. В работе [5] автора предложили увеличение энергоэффективности узла стабилизации установки гидроочистки. Авторы работы [6] предложили оптимизацию системы теплообмена установки каталитического риформинга. В настоящее время в литературе отсутствуют публикации с результатами энергоэффективной реконструкции установок каталитического риформинга бензиновой фракции с предварительной гидроочисткой, поэтому настоящая работа является актуальной.

Пинч анализ установок

Объектом исследования являются системы теплообмена процессов установки каталитического риформинга с предварительной гидроочисткой. Установка предназначена для получения стабильного катализата – компонента высокооктановых бензинов. Номинальная мощность установки составляет 1150 тыс. тонн/год по перерабатываемому сырью.

Сырьем установки каталитического риформинга с предварительной гидроочисткой является прямогонная бензиновая фракция 85-180 °С, полученная на установке первичной переработки. Необходимость предварительной гидроочистки сырья обуславливается наличием в сырье органических соединений серы, азота, кислорода, являющихся ядами для алюмоплатиновых катализаторов риформинга.

Принципиальная технологическая схема процесса предварительной гидроочистки представлена на рисунке 1.

Принципиальная технологическая схема процесса риформинга прямогонной бензиновой фракции представлена на рисунке 2.

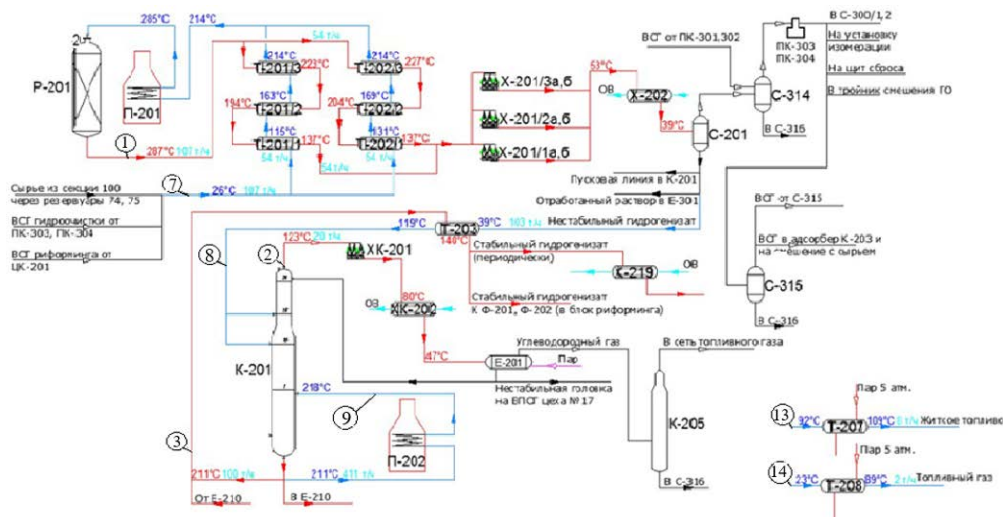


Рис.1 Принципиальная технологическая схема процесса предварительной гидроочистки (блок P-201 и K-201). E – емкость, K – колонна, T – теплообменник, X – холодильник, П – печь

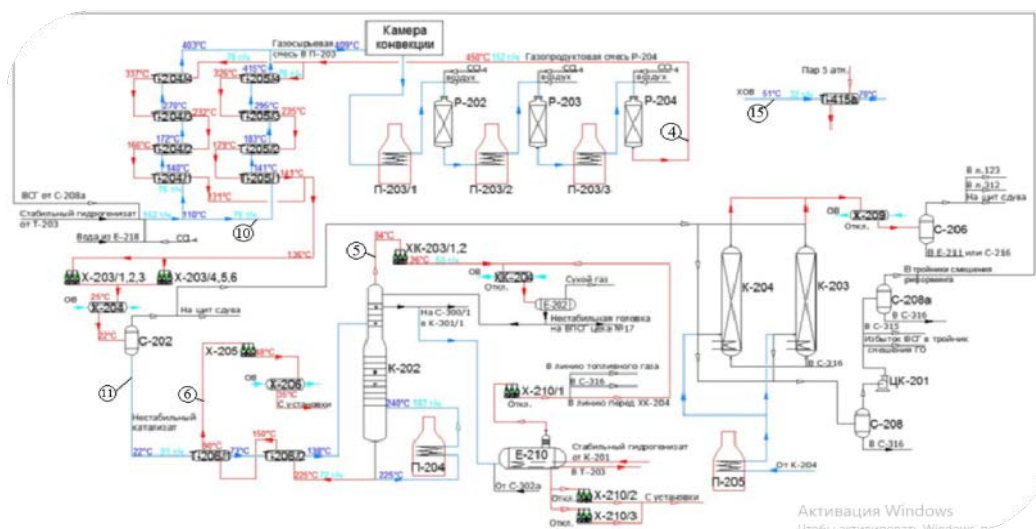


Рис.2 Принципиальная технологическая схема процесса риформинга прямогонной бензиновой фракции (блок P-202 и K-202). E – емкость, K – колонна, T – теплообменник, X – холодильник, П – печь

Изучение технологического регламента процессов их технологических схем и мнемосхем установки позволило сформировать потоковую таблицу для рассматриваемых процессов [1] (Таблица 1).

Стоимость реконструкции системы теплообмена находится, используя зависимость стоимости установленного теплообменного оборудования, которая получена с помощью регрессионного анализа стоимости у теплообменных аппаратов на 24 нефтеперерабатывающих установках Российских заводов [7]:

$$P_{HE} = A + B(S)^c \quad (1)$$

где, $A = 40000$ долл. США – стоимость установки теплообменника вместе с арматурой и доставкой; $B = 1000$ долл. США – стоимость 1 м^2 теплообменной поверхности, S ; $c = 0,87$ – показатель нелинейной зависимости стоимости теплообменного аппарата от его поверхности теплообмена. Характерная стоимость горячих утилит на Российских НПЗ составляет значение ~

120 долл. США за 1 кВт год, холодных ~ 10 долл. США за 1 кВт год, а величина кредитной ставки составляет значение 11% сроком на 10 лет.

Для определения мощности полезной нагрузки на холодную и горячую утилитные системы необходимо построить составные кривые технологических потоков [1] существующей теплоэнергетической системы установки. С помощью программного комплекса Pinch-2.02 выполняем построение составных для существующего процесса (рис. 3). Горячие утилиты исходного процесса составляют $Q_{Hmin}=22320$ кВт. Холодные утилиты исходного процесса составляют $Q_{Cmin}=42592$ кВт, а $\Delta T_{min}=61^\circ\text{C}$ – минимальный температурный напор в существующей системе рекуперации теплоты для вертикального теплообмена. Используя программный комплекс Pinch-2.02, с учетом стоимостных данных определяем оптимальное значение минимальной разности температур, т.е. разности при которой дисконтированная стоимость проекта реконструкции будет наименьшая, равна $\Delta T_{minOPT} = 20^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Поточковая таблица установки каталитического риформинга

№	Поток	Тип	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_r, ^\circ\text{C}$	CP, кВт/град	$\Delta H, \text{кВт}$	$\alpha^1, \text{кВт}/(\text{м}^2\text{град})$
1,1	Газопродуктовая смесь из P-201	гор	287	287	–	7532	3
1,2	Газопродуктовая смесь из P-201 (охл)	гор	287	39	73,4	18203	0,5
2,1	Пары верха K-201	гор	123	123	–	1516	3
2,2	Охлаждение конденсата	гор	123	47	14,4	1095	0,6
3	Продукт K-201	гор	211	140	72,8	5169	0,6
3,1	Газопродуктовая смесь из P-204	гор	450	450	–	10309	3
4	Газопродуктовая смесь реактора риформинга	гор	450	22	144,6	61889	0,6
5,1	Пары верха K-202	гор	84	84	–	4371	0,6
5,2	Охлаждение конденсата	гор	84	36	39,2	1881	0,6
6	Рифорват тяжелый	гор	225	35	47,7	9063	0,6
7,1	Испарение газосырьевой смеси	хол	26	214	–	4577	3
7,2	Газосырьевая смесь в реактор гидроочистки	хол	26	214	72,0	13536	0,6
7,3	Испарение в потоке смеси	хол	214	285	–	2462	3
7,4	Нагрев газосырьевой смеси	хол	214	285	82,4	5851	0,6
8	Питание K-201	хол	39	119	64,6	5168	0,6
9,1	Горячая струя K-201	хол	211	218	317,7	2224	0,6
9,2	Испарение в горячей струе	хол	218	218	–	7776	3
10,1	Сырье риформинга в реактор	хол	110	409	144,4	5279	0,6
10,2	Испарение в потоке сырья в P-202	хол	110	409	–	43176	3
11	Питание K-202	хол	22	138	56,9	6600	0,6
12,1	Горячая струя K-202	хол	225	240	143,7	2156	0,6
12,2	Испарение в горячей струе K-202	хол	240	240	–	1044	0,6
13	Жидкое топливо	хол	92	109	4,8	81	0,6
14	Газообразное топливо	хол	23	89	1,3	86	0,5
15	ХОВ	хол	51	70	36,7	698	1

Синтез проекта реконструкции системы теплообмена установки каталитического риформинга.

Построение составных кривых для $\Delta T_{\min OPT} = 20^\circ\text{C}$ (рис. 3) показывает полезную нагрузку горячих утилит $Q_{H\min OPT} = 11.1$ МВт, холодных – $Q_{C\min OPT} = 31,5$ МВт и мощность рекуперации тепловой энергии – $Q_{RECOPT} = 89.5$ МВт. Значит потенциал энергосбережения установки каталитического риформинга при выполнении оптимального проекта равен 11.2 МВт.

С помощью правил и методов пинч анализа синтезирована сеточная диаграмма предлагаемого проекта реконструкции СТО установки (рис 4). Новая система теплообмена включает в себя 3 новых дополнительных теплообменных аппаратов (N-221, N-222, N-223), а также переобвязку 3 существующих теплообменников (Т-207, Т-208 и Т-415а).

Полезная мощность горячих утилит при внедрении проекта реконструкции установки снизится на 3360 кВт, что составляет 15% от горячих утилит, существующих в настоящее время, 8% от холодных утилит.

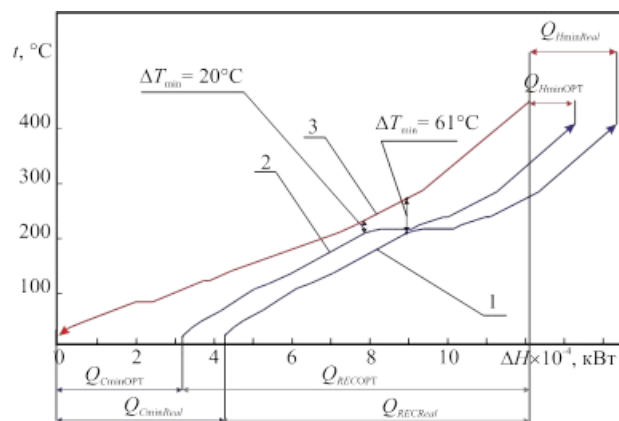


Рис. 3. Составные кривые установки каталитического риформинга. 1 – холодная составная кривая для существующей системы теплообмена; 2 – холодная составная кривая для $\Delta T_{\min} = 20^\circ$; 3 – горячая составная кривая технологических процессов. $Q_{H\min Real} = 22,3$ МВт; $Q_{H\min OPT} = 11.1$ МВт; $Q_{C\min Real} = 42,6$ МВт; $Q_{C\min OPT} = 31,5$ МВт; $Q_{RECOPT} = 89.5$ МВт; $Q_{RECOPT} = 89.5$ МВт;

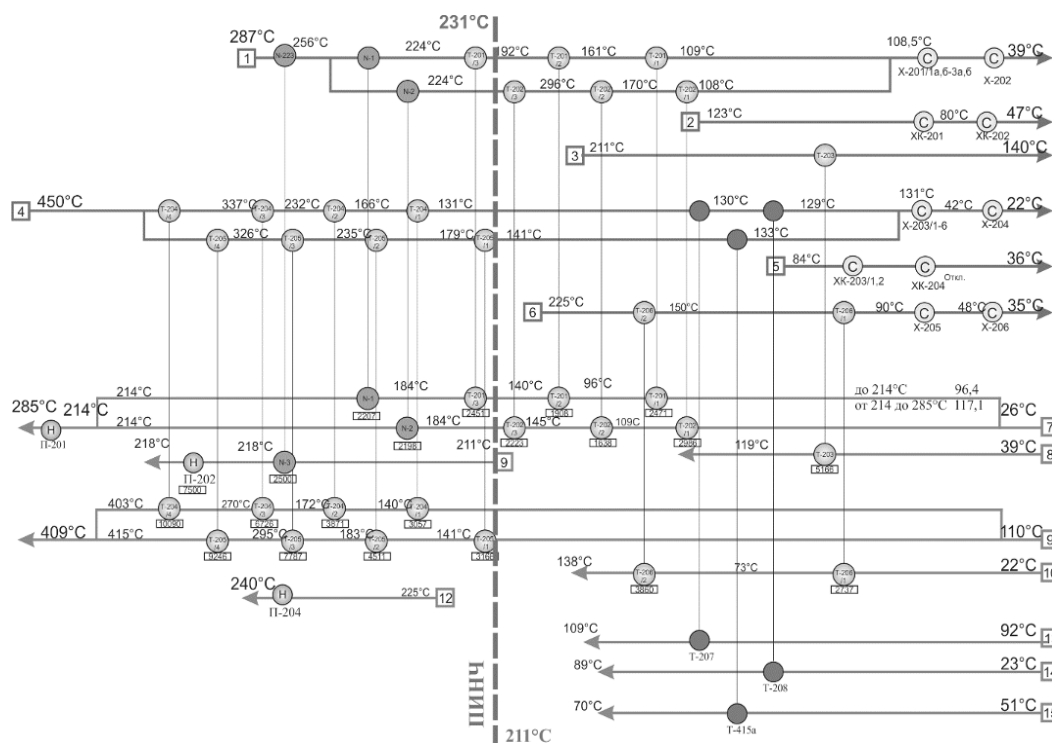


Рис. 4 Сеточная диаграмма предлагаемого проекта для установки каталитического риформинга с предварительной гидроочисткой для производства стабильного катализатора. СР – потоковая теплоемкость; Т – теплообменник; Н – горячая утилиты; П – печь; С – холодная утилиты.

Заключение

В работе выполнена теплоэнергетическая интеграция и представлена сеточная диаграмма СТО для энергоэффективной реконструкции установки каталитического риформинга с предварительной гидроочисткой. В результате внедрения проекта энергопотребление внешних горячих и холодных энергоносителей снизится на 3.36 МВт, или на 15% и 8% соответственно. Простой срок окупаемости предлагаемого проекта реконструкции составит ~ 8 месяцев.

Список литературы

1. Смит Р. Основы интеграции тепловых процессов / Р. Смит, Й. Клемеш, Л.Л. Товажнянский, П.А. Капустенко, Л.М. Ульев. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2000. – 458 с.
2. 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.
3. 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.

4. Чибисов Р.Е. Интеграция тепловых процессов на установке гидроочистки дизельного топлива Л-24/8с / Р.Е. Чибисов, М.В. Канищев, В.П. Мешалкин, Л.М. Ульев, М.А. Васильев // Энергосбережение и водоподготовка. – 2019. – №2 (118). – С. 31–36.

5. Таранова Л.В. Оптимизация системы теплообмена установки гидроочистки бензиновой фракции / Л.В. Таранова, Г.П. Клевцов, А.Г. Мозырев // Нефть и газ. – № 1. – С. 81–95.

6. Ulyev L.M. The Choice of the Optimal Retrofit Method for Sections of the Catalytic Reforming Unit / L.M. Ulyev P.O. Kapustenko, D.D. Nechiporenko // Chemical Engineering Transactions. – 2014. – Vol. 39. – P. 169–174.

7. 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.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Совета молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVI

№ 2 (251)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9