

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

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXVI**

**№ 13**

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 № 13 (262). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 218 с.

В сборнике "Успехи в химии и химической технологии" опубликованы статьи по актуальным вопросам в области синтеза и исследования свойств новых химических соединений и материалов, создания современных химических технологий и эффективных производств на их основе. Представленные в статьях результаты были предметом обсуждения на III Межвузовской конференции молодых ученых с международным участием «Новые материалы и химические технологии» посвященной 100-летию юбилею академика Грязнова В.М., проведенной в декабре 2022 года на факультете Физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов (РУДН) и РХТУ имени Д.И. Менделеева при участии МГТУ имени Н.Э. Баумана.

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

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

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

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

## Содержание

Юркин М.Е., Изюмов В.А., Аверина Ю.М. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ЛИДИРУЮЩИМИ НЕФТЕДОБЫВАЮЩИМИ КОМПАНИЯМИ .....	10
Артемкина Ю.М., Дзюба В.Ю., Карпуничкина И.А., Одинаев У.Н., Свириденкова Н.В., Щербаков В.В. ПЛОТНОСТЬ И МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 10 – 60 °С .....	13
Гулакова Е.Ю., Головин А.И., Колесов В.И., Дьячков А.В., Патрикеев Д.И. ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫЕ СВОЙСТВА ТРИАМИНОГУАНИДИН НИТРАТА И СОСТАВА НА ЕГО ОСНОВЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СЖИГАНИЯ .....	16
Гулакова Е. Ю., Головин А. И., Дьячков А. В., Готфрид С.Д. ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТРИАМИНОГУАНИДИН НИТРАТА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ .....	19
Северова Н.С., Костылева Е.В. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ .....	22
Гусева Н.В., Аверина Ю.М. КОНЦЕПТУАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОДДЕРЖАННЫХ ЗАЯВОК I ОЧЕРЕДИ ПОСТАНОВЛЕНИЯ №218 В РАМКАХ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ .....	25
Сайтгареева А.И., Гордиенко М.Г. ПРЕИМУЩЕСТВА СУХИХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ИНГАЛЯЦИЙ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ.....	28
Романова Д.Е., Меньшутина Н.В. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ДЛЯ ИНГАЛЯЦИОННОГО ВВЕДЕНИЯ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКОЙ .....	31
Петрикова Е. А., Гордиенко М.Г. ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ ИНГАЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ТЕРАПИИ ТУБЕРКУЛЕЗА .....	34
Бардина О.И., Коротких И.С., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Абрашов А.А. РАСТВОР ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ АДГЕЗИОННОГО ШЕРОХОВАТОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТОКОПРОВОДЯЩЕГО РИСУНКА ПЕРЕД ПРЕССОВАНИЕМ ВНУТРЕННИХ СЛОЕВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ .....	37
Алешина В.Х., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Савицкая С.А., Коротких И.С. КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ МИКРОТРАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ПЕРЕД МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ.....	40

Амельченко А.И., Кузовлев С.А., Лебедев И.В., Абрамов А.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНОГО ПОДХОДА .....	43
Демкин К.М., Мочалова М.С., Ловская Д.Д. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ И РАЗМЕРАМ ЧАСТИЦ .....	46
Абузярова Ю.Р., Аверина Ю.М., Челноков В.В. АНАЛИЗ РИСКОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАДАЧ РЕИНЖИНИРИНГА .....	50
Голубев Э.В., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТОПРОНИЦАЕМЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ.....	53
Гордионов И.А., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЭРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ.....	57
Лебедев А.Е., Сулова Е.Н., Корнеев Д.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ .....	61
Окишева М.К., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА 3D-ПЕЧАТИ .....	65
Ренжина В.И., Меньшова И.И., Аверина Ю.М. НОРМАТИВНО-ПРАВОВОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА НА ПРИОБНИНСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ В ХАНТЫ- МАНСИЙСКОМ АВТОНОМНОМ ОКРУГЕ .....	70
Ренжина В.И., Аверина Ю.М., Зубарев А.М. ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЫЖНОГО ИНВЕНТАРЯ.....	73
Доброва С.Б., Жилина О.В., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. ИОНОБМЕННЫЙ СИНТЕЗ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛЮКОЗЫ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ .....	75
Субботина Ю.С., Узбеков Р.Ш., Меньшова И.И. РАЗВИТИЕ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ НА БАЗЕ КЛАСТЕРНОГО ПОДХОДА.....	78
Комротов И.С., Узбеков Р.Ш., Меньшова И.И. ИНВЕСТИЦИОННАЯ ПОЛИТИКА В ЭФФЕКТИВНОМ УПРАВЛЕНИИ РАЗВИТИЯ НАУКИ, ИННОВАЦИЙ, МАЛОГО И СРЕДНЕГО ПРЕДПРИНИМАТЕЛЬСТВА ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ .....	81

Судоргин Д.М., Меньшова И.И. ТЕРРИТОРИАЛЬНОЕ РАЗВИТИЕ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ КАК ЭЛЕМЕНТ СТРАТЕГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНА .....	84
Судоргин Д.М., Теплицкая М.А., Субботина Ю.С., Горшков И.А., Меньшова И.И. СОЦИАЛЬНАЯ ПОЛИТИКА В РАЗВИТИЯ РЕГИОНА – ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ .....	87
Демкин К.М., Лебедева Е.С., Худеев И.И. ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТА ИЗ ЯКОРЦЕВ СТЕЛЮЩИХСЯ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ .....	91
Теплицкая М.А. Манюкова И.И. ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ. СОХРАНЕНИЕ ЭКОСИСТЕМЫ РЕГИОНА .....	95
Волкова М.А., Горшков И.А., Меньшова И.И. МОДЕРНИЗАЦИЯ ТРАНСПОРТНО-ЛОГИСТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, КАК ИНСТРУМЕНТ СТРАТЕГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНА - ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ .....	97
Гайдукова М.О., Шушунова Т.Н., Челноков В.В., Аверина Ю.М. АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ В СФЕРЕ ИНФОРМАЦИОННОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ЦИФРОВОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НАУКОЕМКИХ ПРОИЗВОДСТВ В РФ .....	100
Полякова П.М., Челноков В.В., Аверина Ю.М., Рудакова Н.А. АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИНТЕГРИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ МЕНЕДЖМЕНТА .....	105
Морозова П.С. Кручинина Н.Е. ПАЛЫГОРСКИТОВАЯ ГЛИНА В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ФИЛЬТРАТА ПОЛИГОНА ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ ОТ ИОНОВ МЕДИ .....	108
Цакаева Л.И., Ходченко С.М., Аверина Ю.М. АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ «ЗЕЛеноЙ» ЦЕПИ ПОСТАВОК ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО БЕНЗИНА НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ПРЕДПРИЯТИИ .....	113
Соболев К.В., Нишукова М.А., Рублева С.А. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАМЕРНОГО СМЕСИТЕЛЯ.....	116
Саранцева А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ФЕРРАТА НАТРИЯ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КРАСИТЕЛЕЙ (НА ПРИМЕРЕ ФУКСИНА) .....	118
Зайцева А.Д., Галактионов С.С., Краснощеков А.Н., Кучумов В.А. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ДИОПСИДА .....	121

Савинков С.В., Аверина Ю.М., Зверева О.В., Рублева С.А. АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕН НА МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ КАК ИСХОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВ ПРИ РАЗВИТИИ ИНЖЕНЕРНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ УПРАВЛЕНИЯ РОССИЙСКИМ ХИМИЧЕСКИМ КОМПЛЕКСОМ.....	123
Донина М.В., Есефьева Т.Ю., Яровая О.В. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» С НАНЕСЁННЫМ СЛОЕМ НИКЕЛЯ .....	126
Магжанов Р.Х., Есефьева Т.Ю., Яровая О.В. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	129
Хеин Мьят Лвин, Яровая О.В. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСИЙ V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ СЛОЕВ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	132
Зиновеев Д.В., Дюбанов В.Г., Делицын Л.М., Кулумбеков Р.В. ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛЫ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ.....	135
Аверина Ю.М., Свистун М.С. АНАЛИЗ КЛЮЧЕВЫХ ЭКОНОМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ РОСТА ЦЕН НА НЕФТЬ В 2023 ГОДУ .....	138
Пентюхин Е.И., Богатов Н.А., Савина А.С., Зоткин А.П., Тихонравов А.А., Болдырев В.С. ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ЭФФЕКТ ИЗМЕНЕНИЯ pH ВОДЫ .....	141
Савина А.С., Пентюхин Е.И., Богатов Н.А., Зоткин А.П., Тихонравов А.А., Болдырев В.С. ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(II) В ПОЛЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВИБРОАКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ .....	144
Богатов Н. А., Зоткин А. П., Пентюхин Е. И., Савина А. С., Халаджан Е. А., Болдырев В.С. ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВИБРОАКУСТИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЙОДИНОЛА.....	147
Богатов Н. А., Зоткин А. П., Пентюхин Е. И., Савина А. С., Халаджан Е. А., Болдырев В.С. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВИБРОАКУСТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗА .....	150
Муштаков А.Г., Бондаренко С.П., Анистратов Н.А., Муртазин Д.В. ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Mn-ВТС .....	154
Серомлянова К.А., Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г. СИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО СОРБЕНТА НКUST-1 И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ, СОДЕРЖАЩЕЙ H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> .....	157

Бобкова Д.А., Аллабергена Р.К., Бородина Е.М., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Серов Ю.М., Чердниченко А.Г. КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ $GdMeO_3$ (Me = Co, Ni).....	160
Курочкин А.В., Белова И.В., Маркова Е.Б., Чердниченко А.Г. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА .....	164
Ахмина П.В., Крючкова Т.А., Бородина Е.М., Шешко Т.Ф., Серов Ю.М., Чердниченко А.Г. ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ СЛОЖНОГО ОКСИДА $GdFeO_3$ .....	167
Малышев Д.Н., Бородина Е.М., Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Маркова Е.Б., Чердниченко А.Г. ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА НА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СИСТЕМАХ ИЗ ФЕРРИТОВ ГАДОЛИНИЯ ДОПИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ/БАРИЕМ .....	172
Нежадзаре Реза, Чердниченко А.Г. ПРИМЕНЕНИЕ ОЛЕАТА МЕДИ И ЖЕЛЕЗА ДЛЯ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА ПРОПАНА .....	175
Вукайлович К., Чердниченко А.Г., Маркова Е.Б. ВЛИЯНИЕ КУБИЧЕСКОЙ И ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ $ABO_3$ НА СТЕПЕНЬ КОНВЕРСИИ ПРОПАНА В РЕАКЦИЯХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ .....	177
Осман М.Е., Шешко Т.Ф., Чердниченко А.Г., Коган В.М. СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ $CoMoS_2$ .....	179
Дифеко Т.Д., Максимов В.В., Чердниченко А.Г., Коган В.М. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АКТИВНОЙ ФАЗЫ И МАТЕРИАЛОВ-НОСИТЕЛЕЙ НА $(K)(Co)MoS_2$ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА В РАЗЛИЧНЫЕ ОКСИГЕНАТЫ .....	181
Войтович И.И., Конкин Н.Р., Липинская Е.В., Торопыгина Е.В., Попова Н.А., Вартамян М.А. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ПОРОШКОВ СИСТЕМ $ZrO_2 - Al_2O_3$ И $ZrO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕР-СОЛЕВЫМ СПОСОБОМ.....	183
Грек А.А. ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОХОВ И БАЛЛИСТИЧНЫХ ТОПЛИВ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ С ВЫСОКОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ .....	186
Балабанова С.П., Воронин А.А. СИНТЕЗ К-СОЛИ 5 – НИТРОАМИНО[1, 2, 3]ТРИАЗОЛО[4,5-С][1,2,5]ОКСАДИАЗОЛА .....	189
Ларин А.А., Шаферов А.В., Чаплыгин Д.А., Муравьев Н.В., Ферштат Л.Л. НОВЫЕ ЭНЕРГОЕМКИЕ ПРОИЗВОЛЬНЫЕ ФУРОКСАНА .....	192

Швец А.О., Борисов Р.С., Юдин Н.В.

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С МЯГКИМИ МЕТОДАМИ ИОНИЗАЦИИ  
ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ 2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА ..... 196

Ильина М.А., Яновский Л.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРИОДА ИНДУКЦИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В ВОЗДУХЕ  
ЭНЕРГОЕМКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА УДАРНОЙ ТРУБЕ ..... 199

Зар Ни Аунг, Демидова Л.А., Денисюк А.П.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ  
НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ..... 202

Аверьянов А.А., Гулаков М.Ю., Денисюк А.П.

РЕГУЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ НИТРИТА  
АММОНИЯ ..... 206

Ярмизина М.В., Михалёв Д.Б., Готфрид С.Д., Сизов В.А.

РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ, РЕОЛОГИЧЕСКИХ И  
МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОПЛИВА ..... 210

Юркин М.Е., Аверина Ю.М.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВКЛАДА РХТУ В ДОСТИЖЕНИЕ НАЦИОНАЛЬНЫХ ЦЕЛЕЙ  
РАЗВИТИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ..... 212

Кузин Е.Н.

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ  
ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КОАГУЛЯНТОВ..... 215





**Уважаемые коллеги!**  
В этом году III Межвузовская конференция молодых ученых с международным участием «Новые материалы и химические технологии» посвящена 100-летию со дня рождения основателя кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, академика АН СССР, академика РАН, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, лауреата премии правительства РФ, лауреата премии РАН имени А.А. Баландина в области катализа, основателя направления мембранного катализа, ветерана Великой отечественной войны, кавалера ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции, ордена Почета, медали «За оборону Москвы» доктора химических наук, профессора

**ГРЯЗНОВА  
ВЛАДИМИРА МИХАЙЛОВИЧА  
(17.07.1922 – 19.05.2001)**

Организационный комитет конференции принял решение об опубликовании материалов докладов в журнале «Успехи химии и химической технологии». Мы приветствуем всех участников нашего мероприятия и желаем вам здоровья, успешных выступлений и приятного общения.

**Председатель организационного комитета, д.х.н., профессор  
Чердиченко А.Г.**



УДК 66.081.6-278

Юркин М.Е., Изюмов В.А., Аверина Ю.М.

## АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ЛИДИРУЮЩИМИ НЕФТЕДОБЫВАЮЩИМИ КОМПАНИЯМИ

Юркин Максим Евгеньевич – магистр 1-го года обучения кафедры организация и управление цифровизированными наукоёмкими химическими производствами; [Themaximka.ru@yandex.ru](mailto:Themaximka.ru@yandex.ru)

Изюмов В.А. – магистр 1-го года обучения;

Аверина Юлия Михайловна - к.т.н доцент каф. ИМиЗК, председатель СМУС РХТУ имени Д. И. Менделеева, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,

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

*В статье рассмотрена текущая ситуация использования попутного нефтяного газа в России. Описаны основы газоразделения методами мембранной технологии. Приведены способы применения и виды мембран, применяемых для переработки попутного нефтяного газа.*

*Ключевые слова: мембранная технология, мембраны, попутный нефтяной газ, полимеры.*

## ANALYSIS OF FINANCIAL AND TECHNOLOGICAL INDICATORS OF PJSC MMC NORILSK NICKEL

Yurkin M. E., Izyumov V. A., Averina J. M.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.

*The article considers the current situation of the use of associated petroleum gas in Russia. The basics of the membrane technology gas separation method are described. As well as methods of application and types of membranes for processing associated petroleum gas.*

*Keywords: membrane technology, membranes, associated petroleum gas, polymers.*

### Введение

Попутный нефтяной газ (ПНГ), на данный момент, является ценным источником углеводородов. Однако использовать его начали не так давно. Раньше использовался простейший способ утилизации – газ сжигался на факелах как побочный продукт при добыче нефти. Данный метод сопровождался не только потерей ценных углеводородов, но и нанесением ущерба окружающей среде из-за выделения в атмосферу огромного количества CO<sub>2</sub> и различных примесей [1]. Благодаря развитию технологий разделения и очистки, стало возможным не только безопасно утилизировать побочные продукты нефтедобычи, но и выделять из газосмеси нужные углеводороды. Для этого наиболее интересными и перспективными являются методы мембранной технологии. В данной работе будут рассмотрены основные виды мембран и способы их применения для переработки попутного нефтяного газа.

### Основная часть

Попутный нефтяной газ сжигался на факелах около 60 лет с момента открытия первой нефтяной скважины в России в Западной Сибири. Этот метод был прост и не требовал больших затрат, однако сейчас известно, что на тот момент Россия ежегодно теряла до 12 млн тонн ценного углеводородного сырья. После урегулирования правовой базы, касательно утилизации ПНГ, многие компании начали искать альтернативные способы применения и переработки этого побочного продукта. Сейчас коэффициент полезного использования ПНГ составляет 82,6% (рис. 1) [2]. По данным Министерства энергетики Российской Федерации за 2020 год, суммарная добыча попутного нефтяного газа составила 94,7 млрд куб. м, что превышает показатели за 2019 год на 0,7% (таблица 1). Также отмечается положительная

динамика роста производства ПНГ в последние годы, и это с учетом сожженного на факелах газа [3].

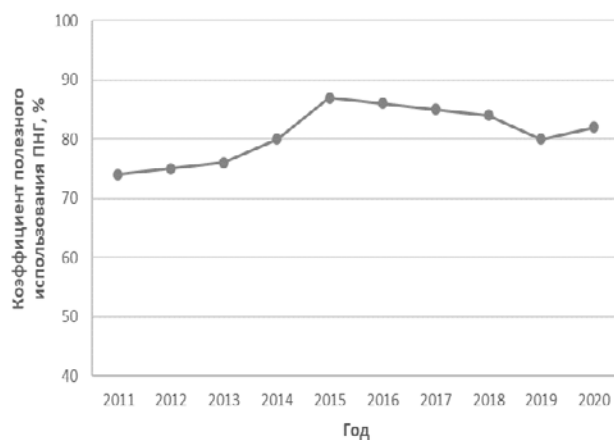


Рис.1 Коэффициент полезного использования ПНГ, %

Основная доля производства ПНГ 73,7% приходится на вертикально интегрированные компании (ВИНК). Доля операторов соглашений о разделе продукции (СРП) составляет 12,9%, а независимых производителей 7,6%.

Некоторые предприятия, такие как Роснефть, Татнефть и ЛУКОЙЛ, снизили добычу попутного нефтяного газа в 2020 году. Это связано с общим увеличением добычи нефти и ПНГ, соответственно и с его переработкой или сжиганием. Однако у компании ПАО «Газпром нефть» увеличение объема добычи и % полезного использования обеспечено снижением сжигания ПНГ дочерними сообществами. Вместо этого компания поставляет газ на переработку или местным потребителям, а также увеличивает производство углеводородного сырья путем закачки попутного нефтяного газа обратно в нефтяной пласт [3].

Таблица 1. Добыча и полезное использование ПНГ в разрезе компаний

	Добыча ПНГ в 2019, млн куб. м	Добыча ПНГ в 2020, млн куб. м	±% к 2019	% полезного использования в 2020
<b>Нефтяные компании (ВИНК)</b>	<b>71 679.0</b>	<b>69 777,60</b>	<b>-2,7</b>	<b>84</b>
Роснефть	31 870.6	30 346,00	-4,8	75,5
ЛУКОЙЛ	11 492.0	11 249,90	-2,1	97,7
Газпром нефть	14 099.9	15 372,50	9	88,3
Сургутнефтегаз	9 506.3	9 026,10	-5,1	99,5
РуссНефть	2 094.1	1 847,40	-11,8	96,6
Татнефть	965.0	787,8	-18,4	94,8
Славнефть	956.7	565,3	-40,9	36,7
Башнефть	628.1	515,6	-17,9	92,1
Нефтегазхолдинг	66.4	66,9	0,9	94,8
Независимые производители	6 234.4	7 165,70	14,9	53,3
НОВАТЭК	3 230.6	3 828,10	18,5	96,3
Газпром	1 661.7	1 757,10	5,7	98,9
Операторы СРП	11 330.2	12 175,40	8	98,4
<b>Всего по России</b>	<b>94 135.9</b>	<b>94 703,80</b>	<b>0,7</b>	<b>82,6</b>

На данный момент самым популярным и перспективным методом переработки попутного нефтяного газа являются методы мембранной технологии. Мембранная технология охватывает методы изготовления мембран, способы мембранного разделения, концентрирования и очистки жидких или газообразных систем через полупроницаемую перегородку. Интерес к данным методам возник с 60-х годов, именно тогда начался рост продаж полупроницаемых мембран. Причиной стали исследования и новые возможности разделения с использованием мембран, поиск новых материалов их производства, а также увеличение сфер использования [4].

Газоразделение – один из основных процессов мембранной технологии. Разделение газовой смеси происходит за счет разницы между коэффициентами газопроницаемости компонентов, которые составляют исходную смесь. Движущей силой данного процесса является разность давлений между входом сырья и выходом продукта, а основными характеристиками самой мембраны – селективность и проницаемость [5]. На проницаемость влияет размер частиц, проходящих через мембрану. Чем крупнее молекулы газа, тем меньше коэффициент диффузии. Способность мембраны позволять диффундировать проникающему газу через материал мембраны из-за разницы давлений и есть проницаемость. Селективность мембраны — это мера коэффициента проницаемости соответствующих газов для мембраны. Она рассчитывается отношением проницаемости двух газов при бинарном разделении [6].

Для газоразделения применяют мембраны, изготовленные из органических и неорганических материалов, таких как: стекло, керамика, металл, полимеры.

Существует множество способов классификации мембран: по процессу разделения, по материалу, по внутренней структуре, по способу изготовления и внешней форме мембраны. При выборе пользователи обращают внимания на следующие требования [7]:

#### 1. Селективность

2. Удельная производительность
3. Механическая прочность
4. Химическая стойкость
5. Биологическая стойкость
6. Тепловая стойкость
7. Срок эксплуатации мембраны
8. Санитарные требования
9. Хранение без эксплуатации
10. Стоимость
11. Возможность утилизации

Для газоразделения наиболее перспективными являются полимерные и композитные мембраны, в связи с тем, что их свойства определяются свойствами полимеров и матриц, которые их составляют, а также методами производства. Существует несколько технологий получения полимерных мембран [8]:

- Формование из раствора. Основана на переводе полимера из жидкого состояния в раствор в твердое.
- Формование из расплава. Для этого метода мембрану формируют экструзией через фильеру. Благодаря свойствам расплавов текучести под давлением и сохранению формы без давления, данный метод стал самым общеизвестным.
- Выщелачивание (растворение) части полимера. Первым этапом происходит облучение полимерной пленки ускоренными заряженными частицами. Затем происходит травление дефектов, образовавшихся при облучении.
- Спекание порошков. Для этого метода используют полимер в виде порошка, он засыпается в заготовленную форму, после чего происходит спекание частиц. В зависимости от размеров частиц и зазоров между ними пористость изменяется.

Самым первым производителем полволоконных газоразделительных мембран в России стала компания АО «Грасис». Благодаря их уникальной мембране Carbo-PEEK (рис. 2), созданной из пористого полимерного волокна и нанесенным на его внешнюю поверхность газоразделительным слоем, им удалось разделить газы, которые быстро проникают через

мембрану ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , пары воды и прочее) от медленных ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и т.д.).



Рис.2 Схематическое изображение газоразделительного модуля

С помощью мембранной установки, основанной на полимерной мембране, появилась возможность утилизировать попутный нефтяной газ на 95%. А также регулируя отдельные мембранные блоки, получать продукт с различным составом сырья: двуокись углерода, сероводород, азот и другие вещества.

Среди ВИНК некоторые компании также внедряют мембранные технологии для подготовки попутного нефтяного газа. Например, НК «Роснефть» совместно с МГУ имени М. В. Ломоносова разработала технологию на основе микропористых мембран [9]. Благодаря данной технологии они увеличили процент полезного использования ПНГ, за счет очистки от сероводорода, меркаптанов и углекислого газа. А за счет компактности мембранных установок снизили капитальные и операционные затраты.

Как было сказано выше, ПАО «Газпром нефть» уменьшило количество сжигаемого ПНГ, за счет иных способов переработки, отличных от мембранных технологий. Благодаря проведенному инжинирингу и изменению направления развития компании в сторону переработки и подготовки ПНГ «Газпром нефть» удалось, не теряя в объемах добычи, повысить эффективность использования газа и получить дополнительную прибыль от проведенных работ [10]. Однако тенденция отказа от сжигания попутного нефтяного газа и сохранение динамики роста процента полезного использования потребуют от компании современных методов подготовки ПНГ. Это позволит компании извлекать из попутного нефтяного газа различные необходимые компоненты, которые востребованы на рынке, или же подготавливать газ до требований СТО Газпром 089–2010 используя более качественные и эффективные технологии.

### Заключение

Благодаря методам разделения мембранной технологии мировая промышленность открыла для себя новые способы фильтрации, которые используются как для концентрирования продуктов, так и для очистки

отходов жидких и газовых сред. В процессах газоразделения наибольший интерес вызывают полимерные непористые мембраны, благодаря своим разнообразным свойствам, зависящим от природы полимера и от способов изготовления. Именно из-за широкого спектра возможностей экспериментирования с производством полимерных мембран, можно находить решения для задач разной степени вариативности и сложности.

Многие лидирующие нефтедобывающие компании в России, такие как Роснефть, Газпромнефть, ЛУКОЙЛ и прочие, переходят к новым методам переработки: закачка попутного нефтяного газа в пласт, установка энергоблоков или переработка в сжиженный газ. Все эти способы постепенно устаревают и современные нефтяные компании вынуждены обратиться к перспективным и эффективным методам мембранной технологии, отказываясь тем самым от сжигания ПНГ на факелах, что позволит им повысить процент эффективного использования газа, не теряя в общих объемах добычи.

### Список литературы

1. «Исследование воздействия сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках». Хетагурова Э. О., Борзыкина Е.А., МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2021
2. Итоги производственной деятельности отраслей ТЭК России // ТЭК России №1. 2021
3. Итоги производственной деятельности отраслей ТЭК России // ТЭК России №1. 2020
4. Ю. И. Дытнерский, В. П. Быков, Г. Г. Каграманов. Мембранное разделение газов. М.: «Химия», 1991. – 344 с
5. Дытнерский Ю.И., Каграманов Г.Г. Моделирование процесса фильтрации с помощью керамических мембран. Учеб. Пособие / РХТУ им. Д. И. Менделеева М., 2001, 52с.
6. Диффузионные мембранные процессы: учебное пособие. / Г.Г. Каграманов. – М. РХТУ им. Менделеева, 2009. – 73с.
7. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию// Учебн. Пособие, 2006, 170 с.
8. Научные и инженерные принципы разработки мембранных систем разделения газов / Каграманов Г.Г., Фарносова Е. Н. - Текст: непосредственный // Теоретические основы химической технологии. - 2017. - Т. 51, № 1. - С. 43–50.
9. «Роснефть» разработала технологию подготовки попутного нефтяного газа на основе микропористых мембран [Электронный ресурс]: - URL: <https://www.rosneft.ru/press/news/item/189913/>
10. «Научные методы инжиниринга энергоресурсоэффективных интенсивных химико-технологических систем в условия цифровой экономики». Мешалкин В. П. Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31, Москва. 2021

УДК 544.2

Артемкина Ю.М., Дзюба В.Ю., Карпуничикина И.А., Одинаев У.Н., Свириденкова Н.В., Щербаков В.В.

## ПЛОТНОСТЬ И МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 10 – 60 °С

Артемкина Юлия Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: [artemkina.iu.m@muctr.ru](mailto:artemkina.iu.m@muctr.ru) ;

Дзюба Владимир Юрьевич, студент бакалавриата факультета естественных наук, [vdzuba809@mail.ru](mailto:vdzuba809@mail.ru);

Карпуничикина Ирина Алексеевна, аспирант кафедры общей и неорганической химии, e-mail: [akimosha1@yandex.ru](mailto:akimosha1@yandex.ru);

Одинаев Умарходжа Нозимходжаевич, магистрант факультета естественных наук, [u99odinaev@gmail.com](mailto:u99odinaev@gmail.com);

Свириденкова Наталья Васильевна, кандидат химических наук, зав. кафедрой общей и неорганической химии, e-mail: [sviridenkova.n.v@muctr.ru](mailto:sviridenkova.n.v@muctr.ru);

Щербаков Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, e-mail: [shcherbakov.v.v@muctr.ru](mailto:shcherbakov.v.v@muctr.ru).

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

*В интервале температур 10 – 60 °С с помощью вибрационного плотномера ВИП 2МР измерена плотность трех ионных жидкостей: бромид тригексилтетрадецил фосфония, бутилтриметиламмоний бис(трифторметилсульфонил)имид и тетрафторборат 1-бутил-4-метилпиридиния. Проанализирована зависимость плотности от температуры. На основании величин плотности рассчитаны молярный объем и эффективный размер молекул ионных жидкостей.*

*Ключевые слова:* ионные жидкости, плотность, молярный объем, эффективный диаметр молекулы.

## DENSITY AND MOLAR VOLUME OF SOME IONIC LIQUIDS IN THE TEMPERATURE INTERVAL 10 – 60 °C

Artemkina Yu.M., Dzyuba V.Yu., Karpunichkina I.A., Odinaev U.N., Sviridenkova N.V., Shcherbakov V.V.

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

*Densities of three ionic liquids (tri-hexyltetradecyl phosphonium bromide, butyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, and 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate) were measured in the temperature range of 10–60 °C using a VIP 2MR vibration densitometer. The dependence of density on temperature is analyzed. Based on the density values, the molar volume and effective size of molecules of ionic liquids are calculated.*

*Key words:* ionic liquids, density, molar volume, effective molecular diameter.

### Введение

Актуальность исследования плотностей ионных жидкостей (ИЖ) обусловлена тем, что с их помощью рассчитываются важные свойства ИЖ, используемые в научных исследованиях и химической технологии. К числу таких свойств относятся, в частности, молярный объем  $V_m$ , молярная концентрация ИЖ  $c$ , расстояние между центрами молекул ИЖ в жидком состоянии (эффективный диаметр молекулы ИЖ)  $d$  [1] и другие объемные свойства [2].

Плотность обычно измеряют с точностью до четырех знаков после запятой и выражают в  $\text{г/см}^3$  [2].

### Методика измерений

Характеристика ионных жидкостей: бромид тригексилтетрадецил фосфония (ИЖ-1,  $M=563,76$  г/моль) (Sigma-Aldrich 96662-50G-F), содержание примесей – менее 5 %, бутилтриметиламмоний бис(трифторметилсульфонил)имид (ИЖ-2,  $M=396,373$  г/моль) (Sigma-Aldrich 713007-50G), содержание примесей – менее 1 %, тетрафторборат 1-бутил-4-метилпиридиния (ИЖ-3,  $M=237,05$  г/моль) (Alfa Aesar H27100.18 73261-50G), содержание примесей – менее 1 %. Ионные жидкости перед

измерениями предварительно высушивались под вакуумом в течение 5 часов.

Для измерений плотности использовался вибрационный плотномер ВИП-2МР. Технические характеристики плотномера: диапазон измерений плотности от 0,0 до 2,0  $\text{г/см}^3$ , предел допускаемой погрешности измерений плотности  $\pm 0,0001$   $\text{г/см}^3$ , диапазон термостата ячейки от 10 до 60 °С. Плотномер ВИП-2МР калибровался при каждой температуре по воздуху и воде. Калибровка плотномера проводилась в начале измерения плотности исследуемых ИЖ. В конце измерений плотности ИЖ проводилось повторное измерение плотности воды. Расхождение измеренных и табличных величин плотности воды не превышало 0,0001  $\text{г/см}^3$ .

### Результаты измерений

Полученные в данной работе величины плотностей исследуемых ИЖ приведены в таблицах 1 – 3.

Таблица 1. Сопоставление измеренных (ризмер.) и расчетных (ррасч) величин плотности, молярный объем  $V_m$  и эффективный диаметр молекулы  $d$  ИЖ-1 в интервале температур 10 – 60 °С

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{ризмер.}}, \text{Г/см}^3$	$\rho_{\text{ррасч.}}, \text{Г/см}^3$	$\delta, \%$	$V_m, \text{см}^3/\text{моль}$	$d, \text{Å}$
10	0,96778	0,967497	0,0303	582,53	8,78
15	0,96458	0,96438	0,0209	584,46	8,79
20	0,96136	0,96127	0,00938	586,42	8,80
25	0,95832	0,95816	0,0165	588,28	8,81
30	0,95526	0,95505	0,0217	590,16	8,82
35	0,95202	0,95195	0,00791	592,14	8,83
40	0,94885	0,94884	0,00144	594,15	8,84
45	0,94567	0,94573	0,00613	596,15	8,85
50	0,94289	0,94262	0,0287	597,91	8,85
55	0,93927	0,93951	0,0257	600,21	8,87
60	0,93605	0,93640	0,0377	602,27	8,88

Таблица 2. Сопоставление измеренных (ризмер.) и расчетных (ррасч) величин плотности, молярный объем  $V_m$  и эффективный диаметр молекулы  $d$  ИЖ-2 в интервале температур 10 – 60 °С

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{ризмер.}}, \text{Г/см}^3$	$\rho_{\text{ррасч.}}, \text{Г/см}^3$	$\delta, \%$	$V_m, \text{см}^3/\text{моль}$	$d, \text{Å}$
10	1,4070 <sub>1</sub>	1,40661	0,0280	281,71	6,89
15	1,4021 <sub>5</sub>	1,40202	0,0092	282,69	6,90
20	1,39737	1,39742	0,0039	283,66	6,90
25	1,39258	1,39283	0,0180	284,63	6,91
30	1,38799	1,38823	0,0176	285,57	6,92
35	1,38348	1,38364	0,0116	286,50	6,93
40	1,37892	1,37904	0,0091	287,45	6,94
45	1,37436	1,37445	0,0065	288,40	6,94
50	1,36985	1,36985	0,00034	289,35	6,95
55	1,36539	1,36526	0,0095	290,30	6,96
60	1,36094	1,36067	0,0202	291,25	6,97

Таблица 3. Сопоставление измеренных (ризмер.) и расчетных (ррасч) величин плотности, молярный объем  $V_m$  и эффективный диаметр молекулы  $d$  ИЖ-3 в интервале температур 10 – 60 °С

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{ризмер.}}, \text{Г/см}^3$	$\rho_{\text{ррасч.}}, \text{Г/см}^3$	$\delta, \%$	$V_m, \text{см}^3/\text{моль}$	$d, \text{Å}$
10	1,1921 <sub>5</sub>	1,1919 <sub>9</sub>	0,0133	198,82	6,13
20	1,1849 <sub>6</sub>	1,1849 <sub>7</sub>	0,0011	199,99	6,15
25	1,1813 <sub>8</sub>	1,1814 <sub>6</sub>	0,0071	200,59	6,15
30	1,1778 <sub>3</sub>	1,1779 <sub>5</sub>	0,0105	201,19	6,16
40	1,1708 <sub>6</sub>	1,1709 <sub>4</sub>	0,0064	202,39	6,17
50	1,1639 <sub>9</sub>	1,1639 <sub>2</sub>	0,0063	203,61	6,18
60	1,1569 <sub>6</sub>	1,1569 <sub>0</sub>	0,0054	204,84	6,20

**Обсуждение результатов**

Анализ зависимости плотности исследованных ИЖ от температуры показывает, что в интервале 10 – 60 °С с повышением температуры наблюдается линейное уменьшение плотности. Это уменьшение описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \rho_{(ИЖ-1)} &= 0,97370 - 6,217 \cdot 10^{-4} \cdot t, \\ \rho_{(ИЖ-2)} &= 1,41580 - 9,190 \cdot 10^{-4} \cdot t, \\ \rho_{(ИЖ-3)} &= 1,19901 - 7,019 \cdot 10^{-4} \cdot t. \end{aligned} \quad (2)$$

Среднее расхождение между измеренными и расчетными по уравнениям (2) величинами плотности составляет 0,019 % для ИЖ-1, 0,010 % для ИЖ-2 и 0,0072 % для ИЖ-3.

Полученные величины плотности использованы для расчета молярного объема исследованных ИЖ ( $V_m = M/\rho$ , см<sup>3</sup>/моль), а на основе молярного объема по уравнению [2]

$$d = 1,051 \cdot 10^{-8} (V_m)^{1/3} \text{ см} = 1,051 (V_m)^{1/3} \text{ \AA}. \quad (3)$$

рассчитаны величины среднего расстояния  $d$  между центрами молекул ИЖ. Величины  $V_m$  и  $d$  также приведены в табл. 1-3.

Для всех трех рассматриваемых ИЖ при повышении температуры от 10 до 60 °С молярный объем увеличивается в  $1,032 \pm 0,002$  раза. Во столько же раз уменьшается и молярная концентрация ИЖ. В ряду ИЖ-1 – ИЖ-2 – ИЖ-3 происходит уменьшение молярной массы (563,76; 396,373; 237,05 г/моль) и уменьшение молярного объема, табл. 1-3. Соответственно, в этом ряду наблюдается увеличение молярности ИЖ. Увеличение в рассматриваемом ряду ИЖ количества вещества в единице объема при прочих равных условиях должно приводить к возрастанию удельной электропроводности ИЖ.

Степень диссоциации в чистых ИЖ не известна. В исследованных ИЖ максимальная концентрация недиссоциированных молекул составляет при 25 °С: 1,70; 3,51; 4,95 моль/л. Поскольку при диссоциации молекул ИЖ эта концентрация уменьшается, а количество ионов увеличивается в два раза по сравнению с числом диссоциированных молекул, концентрация ионов и недиссоциированных молекул становятся соизмеримыми даже при незначительной диссоциации ИЖ. При значительной диссоциации ИЖ концентрация недиссоциированных молекул ИЖ оказывается меньше концентрации образующихся ионов. В этом случае образующиеся при диссоциации ионы не могут быть разделены молекулами. Поэтому в чистых ИЖ не имеет смысла говорить о сольватации ионов, как это принято в водных и неводных растворах электролитов. Т.е. в обладающих значительной молекулярной массой чистых ИЖ ионы не могут быть окружены недиссоциированными молекулами. В этих ИЖ возможно образование ион-молекулярных агрегатов, в которых на один ион ИЖ

приходится одна – две недиссоциированных молекулы ИЖ. Полагая, что только разделенные недиссоциированными молекулами ИЖ способны проводить электрический ток мы приходим к выводу, что степень диссоциации в чистых ИЖ не велика.

Можно оценить максимальную степень диссоциации в чистых ИЖ, при которой все образующиеся ионы будут разделены недиссоциированными молекулами. В этом случае число ионов и число недиссоциированных молекул должно быть одинаково.

Такая ситуация реализуется в ИЖ, если степень диссоциации окажется равной 33,3 %. В ИЖ-1, например, число ионов окажется равным  $2 \cdot 1,70 \cdot 0,333 = 1,13$  моль/л, а число недиссоциированных молекул -  $1,70 \cdot 0,666 = 1,13$  моль/л. Расстояние между ионами при такой концентрации окажется равным [2]:

$$d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{N_A n c}} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{n c}} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{1,70(2 \cdot 0,333 + 0,666)}} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{2,2644}} = 9,02 \text{ \AA}.$$

Аналогичный расчет для ИЖ-2 дает:

$$d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{N_A n c}} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{n c}} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{3,51(2 \cdot 0,333 + 0,666)}} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{4,675}} = 7,08 \text{ \AA}.$$

Для ИЖ-3 получаем:

$$d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{N_A n c}} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{n c}} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{4,95(2 \cdot 0,333 + 0,666)}} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{6,534}} = 6,33 \text{ \AA}.$$

Полученные величины  $d$  близки с эффективными диаметрами молекул ИЖ (8,81; 6,91 и 6,15 Å). Таким образом расстояние между ионами в ИЖ при степени диссоциации 33,3 % оказывается равным диаметру молекулы ИЖ.

**Заключение**

На основании измеренных в интервале температур 10 – 60 °С величин плотности рассчитаны значения молярного объема трех ионных жидкостей и эффективные диаметры их молекул. Показано, что если степень диссоциации ИЖ равна 33,3 %, то все ионы разделены одной молекулой ИЖ, а расстояние между ионами равно эффективному диаметру её молекулы.

**Список литературы**

1. Marcus, Y. *Ionic Liquid Properties*. 2016. Springer International Publishing. Switzerland.
2. Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Akimova I.A., Artemkina I.M. *Materials*. 2021. Issue 19. 1340690. Special issue "Solvated Metal Ions: from Solution to Solid".

Гулакова Е.Ю., Головин А.И., Колесов В.И., Дьячков А.В., Патрикеев Д.И.

## ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫЕ СВОЙСТВА ТРИАМИНОГУАНИДИН НИТРАТА И СОСТАВА НА ЕГО ОСНОВЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СЖИГАНИЯ

**Гулакова Екатерина Юрьевна**, лаборант-исследователь целевой поисковой лаборатории «Перспективные высокоэнергетические материалы», e-mail: [gulakova.e.i@muctr.ru](mailto:gulakova.e.i@muctr.ru)

**Головин Артем Игоревич**, лаборант-исследователь целевой поисковой лаборатории «Перспективные высокоэнергетические материалы», e-mail: [golovin.a.i@muctr.ru](mailto:golovin.a.i@muctr.ru)

**Колесов Василий Иванович**, к. х. н., доцент кафедры Химии и технологии органических соединений азота, e-mail: [kolesov2116@yandex.ru](mailto:kolesov2116@yandex.ru)

**Дьячков Александр Владимирович**, в. н. с. целевой поисковой лаборатории «Перспективные высокоэнергетические материалы», e-mail: [diachkov.a.v@muctr.ru](mailto:diachkov.a.v@muctr.ru)

**Патрикеев Дмитрий Игоревич**, научный сотрудник целевой поисковой лаборатории «Перспективные высокоэнергетические материалы», e-mail: [patrikeev.d.i@muctr.ru](mailto:patrikeev.d.i@muctr.ru)

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

*Изучено влияние различного давления на газогенераторные свойства триаминогуанидин нитрата и состава на его основе при сжигании в калориметрической бомбе. Изучен состав и количество выделившихся газов. Исследовано влияние массы вещества при различных давлениях. В качестве состава был взят триаминогуанидин нитрат/ полиуретан.*

**Ключевые слова:** ТАГН, ПУ, триаминогуанидин нитрат, полиуретан, удельное газообразование, калориметрия, калориметрическая бомба, газогенераторные свойства, газогенерация.

## GAS-GENERATING PROPERTIES OF TRIAMINOGUANIDINE NITRATE AND ITS COMPOSITION UNDER VARIOUS COMBUSTION CONDITIONS

Gulakova E. Y., Golovin A. I., Kolesov V. I., Diachkov A. V., Patrikeev D. I.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The effect of various pressures on the gas generating properties during the combustion in a calorimetric bomb of triaminoguanidine nitrate and a composition based on it has been studied. The content and quantity of released gases were studied. The influence of the mass of substance at various pressures has been studied. Triaminoguanidine nitrate / polyurethane was taken as the composition.*

**Keywords:** TAGN, PU, triaminoguanidine nitrate, polyurethane, specific gas formation, calorimetry, calorimetric bomb, gas generating properties, gas generation.

Триаминогуанидин нитрат (ТАГН) и составы на его основе часто используется в качестве газогенерирующего вещества. Область применения газогенераторов весьма широка, так как использование энергии сжатых газов востребовано как в военных целях, например, в механизмах ракет, так и в гражданской отраслях, в частности в составе предохранительных подушек [1,2].

Преимуществом использования триаминогуанидин нитрата является его малая токсичность по сравнению с иными газогенерирующими составами или веществами. Кроме того, ТАГН не образует солей чувствительных к трению в сочетании с тяжёлыми металлами. Также кристаллическая структура соединения даёт большой выбор давления сжатия при производстве гранул или таблеток, что влияет на скорость горения состава [3].

Данная работа нацелена на изучение влияния давления на удельное газообразование и анализ выделяющихся газов при сжигании триаминогуанидин нитрата и состава на его основе в замкнутой системе.

Состав ТАГН/ПУ (7%) содержит кристаллический триаминогуанидин нитрат, заключенный в полиуретановую (ПУ) матрицу. Основные характеристики представлены в таблице 1.

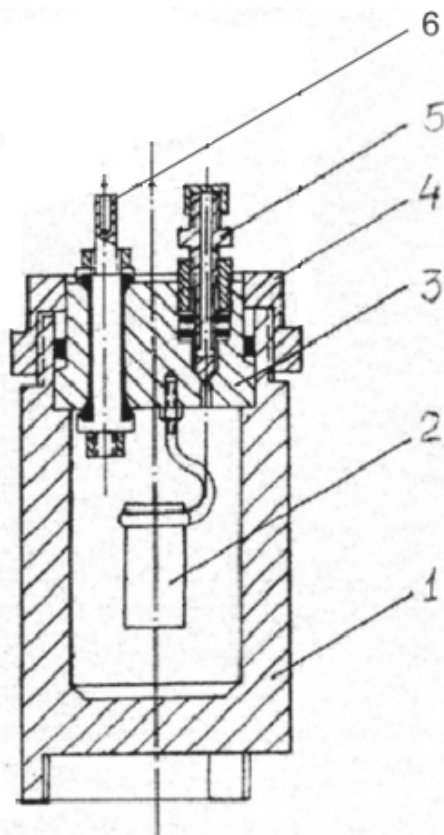
Таблица 1. Свойства ТАГН и состава ТАГН/ПУ (7%)

Свойство	ТАГН	ТАГН/ПУ (7%)
Молекулярная масса, г/моль	167,13	1000
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,59	1,44
Тпл, К	215 – 217 (разл.)	-
Тэкзо, К	230	230
ΔH <sub>f</sub> , кДж/моль	- 50,21	- 730,05
Кислородный баланс, %	- 33,5	- 44,4
T <sub>гор</sub> (расчет, 10МПа), К	2038	1625
Средняя молекулярная масса продуктов горения, г/моль	18,5	17,8
Удельное газовыделение V <sub>уд.</sub> , см <sup>3</sup> /г	913	1027
Основные продукты горения	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	
Содержание к - ф, %	22	14
Скорость горения(10МПа), мм/с	25,3	11,2

С помощью программы REAL были получены расчётные значения температуры горения,



молекулярной массы продуктов горения, содержание конденсированной фазы [4]. Подготовка образцов заключается в определении их точного размера с помощью штангенциркуля, определение массы с помощью аналитических весов.



**Рисунок 1.** Схема калориметрической бомбы: 1-Корпус; 2-Металлический тигель; 3-Крышка бомбы; 4-Накидная гайка; 5-Клапан; 6-Заглушка

В бомбу помещался фарфоровый стакан, чтобы занять лишний свободный объём и предотвратить разбрасывание конденсированной фазы на стенки бомбы. После герметичного закрытия бомбы через клапаны производилась продувка аргоном. Следующим шагом было нагнетание нужного давления и поджигание состава с помощью аккумулятора и нихромовой нити. Зажимы от аккумулятора цеплялись за два электрических контакта, находящихся на внешней стороне крышки калориметрической бомбы. С внутренней стороны крышки бомбы с помощью винтов и шайб крепилась нихромовая нить, которая имела контакт непосредственно с зарядом либо огнепроводным шнуром. При пропускании тока через нихромовую нить, она накалялась и происходило поджигание.

После сжигания состава и остывания калориметрической бомбы на воздухе или водяной бане, бралась проба на анализ газовой смеси на газовом хроматографе TRACE 1310 Thermo Scientific.

Для проведения эксперимента под давлением использовалась калориметрическая бомба, изображённая на рисунке 1, с помощью нихромовой нити заряд крепился на крышке бомбы, см. рисунок 2.



**Рисунок 2.** Заряд ТАГН/ПУ(7%), закрепленный на нихромовую нить

На выходе получали хроматограмму, с помощью которой рассчитывали состав газообразных продуктов сгорания и возможное уравнение реакции.

Так как газовый хроматограф имел гелий в качестве газа - носителя, то водород, выделявшийся в процессе горения, не отображался на хроматограмме. И чтобы учесть этот водород, проводился дополнительный эксперимент с наполнением ёмкости газовой смесью после сжигания, после чего рассчитывали долю водорода в газовой смеси по плотности.

В опытах в атмосфере аргона из-за того, что взвешивание после сжигания и выпуска газа проводилось в закрытой калориметрической бомбе, т. е. малое количество газов оставалось в ней, появлялась погрешность в измерении действительной конденсированной фазы (к/ф). Пересчитанная к/ф не влияла на значение удельного газообразования, но влияла на процентное содержание к/ф.

Результаты опытов представлены в таблицах 2-3.

Таблица 2. Характеристика триаминогуанидин нитрата и состава на его основе при различном давлении

Сжигаемый образец	Масса образца, г	Масса к/ф, г	Начальное давление, ат	Конечное давление, ат	Удельное газообразование, см <sup>3</sup> /г
ТАГН	2,5827	0,6343	15,08	22,58	753,66
ТАГН	3,1883	0,7786	15	24,5	792,71
ТАГН/ПУ	1,5573	0,559	5,92	9,25	570,57
ТАГН/ПУ	1,5462	0,467	14,17	17,08	488,41
ТАГН/ПУ	1,5712	0,473	18,58	21,16	427,28
ТАГН/ПУ	3,1112	0,9026	14,75	22,33	673,35

Таблица 3. Состав и количество газов при сжигании ТАГН и ТАГН/ПУ

Сжигаемый образец	$\sum v$ , моль	$v(N_2)$ , моль	$v(H_2)$ , моль	$v(CO)$ , моль	$v(CO_2)$ , моль	$v(CH_4)$ , моль
ТАГН	8,23	3,4613	3,9825	0,4861	-	-
ТАГН	8,25	3,7148	3,6278	0,5984	0,0137	-
ТАГН/ПУ	5,73	2,2968	2,351	0,9512	-	-
ТАГН/ПУ	7,00	1,5824	4,9959	0,4396	-	-
ТАГН/ПУ	6,78	1,2155	5,5257	0,4085	-	0,0017
ТАГН/ПУ	7,27	2,7392	3,3978	0,8674	-	-

Анализ данных сжигания триаминогуанидин нитрата, как газогенерирующего вещества, показал наибольшее значение газообразования и содержание азота и водорода в выделившихся газах относительно опытов с составами на его основе. Также значение количества конденсированной фазы было наименьшим.

Опыты сжигания состава триаминогуанидин нитрата при различных давлениях показали, что удельное газообразование уменьшалось при увеличении давления, но общее количество газов возрастало. Наименьшее значение массы к/ф (0,467 г) и наибольшее значение количества газов (7,00 моль) было достигнуто при давлении ~15 ат

#### Список литературы

1. В. А. Шандаков, В. Н. Пузанов, В. Ф. Комаров, В. П. Борочкин Способ генерации холодных газов в твердотопливных газогенераторах // Физика горения и взрыва, 1999, т. 35, №4, с. 75-78
2. С. В. Калинин, А. И. Шабунин, В. И. Сарабьев, В. А. Валяев, М. В. Хрисанфон, А. С. Егорова Исследование термодинамических характеристик пиротехнических газогенерирующих составов для низкотемпературных газогенераторов // Вестник технологического университета, 2017, т. 20, №2
3. Э. Гаст, П. Земмлер, Б. Шмид Порох для генераторного газа // Российское агентство по патентам и товарным знакам, RU 2117649 C1
4. Belov G. B. "Thermodynamic Analysis of Combustion products at High Temperature and Pressure", Propellants. Explosives, Pyrotechnics, 1998, vol. 23, pp. 86 - 89

УДК

Гулакова Е. Ю., Головин А. И., Дьячков А. В., Готфрид С.Д.

## ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТРИАМИНОГУАНИДИН НИТРАТА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

**Гулакова Екатерина Юрьевна**, лаборант-исследователь целевой поисковой лаборатории «Перспективные высокоэнергетические материалы», e-mail: [gulakova.e.i@muctr.ru](mailto:gulakova.e.i@muctr.ru)

**Головин Артем Игоревич**, лаборант-исследователь целевой поисковой лаборатории «Перспективные высокоэнергетические материалы», e-mail: [golovin.a.i@muctr.ru](mailto:golovin.a.i@muctr.ru)

**Дьячков Александр Владимирович**, в. н. с. целевой поисковой лаборатории «Перспективные высокоэнергетические материалы», e-mail: [diachkov.a.v@muctr.ru](mailto:diachkov.a.v@muctr.ru)

**Готфрид Софья Дмитриевна**, инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: [sonyagotfrid@list.ru](mailto:sonyagotfrid@list.ru)

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

*Изучены методы получения триаминогуанидин нитрата (ТАГН) различной морфологии и дисперсности. Исследовано влияние введения некоторых поверхностно-активных веществ, а также ультразвукового воздействия на размер частиц при перекристаллизации. Получены данные о размерах кристаллов ТАГН при различных методах перекристаллизации.*

**Ключевые слова:** ТАГН, триаминогуанидин нитрат, перекристаллизация, ультразвуковое воздействие, ПАВ, поверхностно-активные вещества.

## OBTAINING TRIAMINOGUANIDINE NITRATE CRYSTALS OF VARIOUS MORPHOLOGIES

Gulakova E. Y., Golovin A. I., Diachkov A.V., Gotfrid S.D.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Methods of obtaining triaminoguanidine nitrate (TAGN) of various morphology and dispersion have been studied. The effect of the introduction of some surfactants, as well as ultrasonic action on the particle size during recrystallization has been investigated. Data on the sizes of TAGN crystals has been obtained using various recrystallization methods.*

**Keywords:** TAGN, triaminoguanidine nitrate, recrystallization, ultrasonic action, surfactants.

Морфология и дисперсность – характеристики, которые оказывают воздействие на определенный спектр свойств кристаллических веществ. В частности, дисперсность оказывает своеобразное влияние на возможность горения порошкообразных взрывчатых веществ [1].

Целью исследования настоящей работы было изучение влияния различных факторов на размер частиц при перекристаллизации. Объектом исследования выступал триаминогуанидин нитрат (ТАГН), так как кристаллическая структура данного соединения даёт большой выбор давления сжатия при производстве гранул или таблеток, что влияет на скорость горения состава [2].

Перекристаллизацию проводили путем растворения синтезированного триаминогуанидин нитрата в растворителе при температуре 63°C на лабораторной магнитной мешалке с подогревом с дальнейшим осаждением при охлаждении. Были выбраны несколько методов воздействия на рекристаллизацию ТАГН:

- высаживание при перемешивании;
- введение поверхностно-активных веществ (ПАВ);

- ультразвуковое диспергирование;
- сочетание вышеперечисленных методов.

В качестве поверхностно-активных веществ были выбраны сульфолан и СФ-2У. Концентрация ПАВ в растворителе была доведена до 0,0025% во избежание пенообразования и коагуляции.

Известно, что ультразвук нашел широкое применение в различных областях науки и техники. Ультразвуковое воздействие приводит к деструкции молекул полимеров, оказывает диспергирующее и коллоидно-химическое действие, ускоряет протекание химических процессов [3]. В качестве ультразвуковых генераторов были использованы ультразвуковая баня NORDBERG JP-020S и ультразвуковой гомогенизатор BANDELIN SONOPULS HD.

На рисунке 1 представлены кристаллы ТАГН после перекристаллизации снятые на оптический микроскоп Nikon LV100ND.

Результаты исследования представлены в сводной таблице 1.

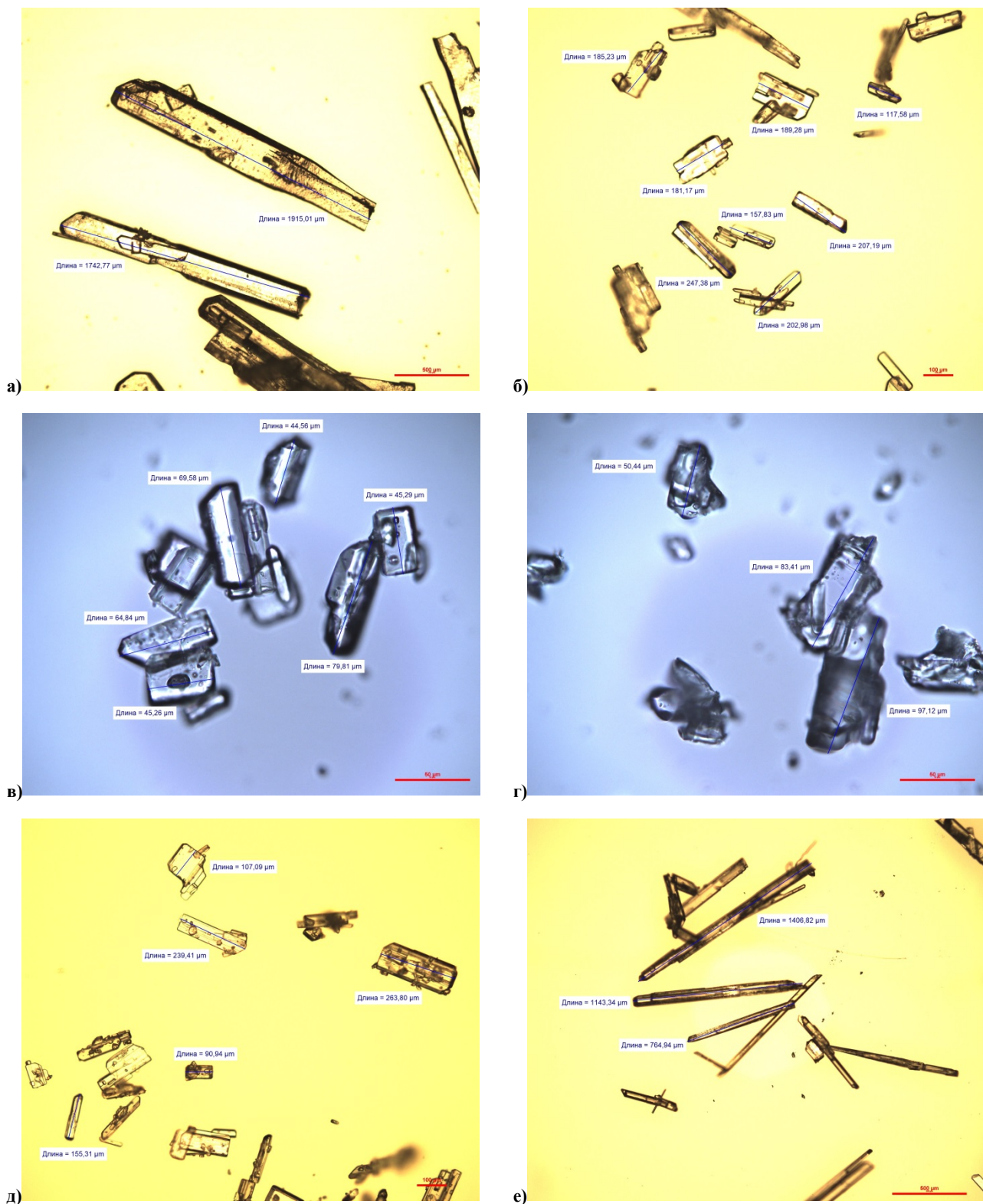


Рисунок 1. Снимки кристаллов ТАГН после перекристаллизации: а) без воздействия; б) с перемешиванием; в) с применением ультразвуковой ванны; г) с применением ультразвукового гомогенизатора; д) с добавлением сульфолана; е) с добавлением СФ-2У.

Таблица 4. Размеры кристаллов ТАГН после перекристаллизации

Опыт	Растворитель	Перемешивание	УЗ воздействие	Преимущественные размеры кристаллов, мкм
1	H <sub>2</sub> O	-	-	1600-3000
2	H <sub>2</sub> O	+	-	100-200
3	H <sub>2</sub> O	-	Ванна	40-100
4	H <sub>2</sub> O	-	Гомогенизатор	20-90
5	H <sub>2</sub> O + сульфолан	-	-	80-250
6	H <sub>2</sub> O + сульфолан	+	-	80-150
7	H <sub>2</sub> O + сульфолан	-	Ванна	30-60
8	H <sub>2</sub> O + сульфолан	-	Гомогенизатор	20-30
9	H <sub>2</sub> O + СФ-2У	-	-	700-1200
10	H <sub>2</sub> O + СФ-2У	+	-	170-200
11	H <sub>2</sub> O + СФ-2У	-	Ванна	40-80
12	H <sub>2</sub> O + СФ-2У	-	Гомогенизатор	40-60

Исходя из данной таблицы, можно сделать вывод, что добавление сульфолана в растворитель позволяет получать более мелкие кристаллы в сравнении с СФ-2У. Для получения наиболее мелкодисперсных кристаллов ТАГН при рекристаллизации является метод добавления сульфолана совместно с использованием ультразвукового гомогенизатора.

#### Список литературы

1. Андреев К. К. Теория взрывчатых веществ / К. К. Андреев, А.Ф. Беляев - Москва: Оборонгиз, 1960. – 595 с.
2. Э. Гаст, П. Земмлер, Б. Шмид Порох для генераторного газа // Российское агентство по патентам и товарным знакам, RU 2117649 С1
3. Ануфриев Р.В. Влияние ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства и состав нефтяных дисперсных систем: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.13 / Ануфриев Р. В. — Томск, 2017. — 170 с.

УДК 628.31

Северова Н.С., Костылева Е.В.

## СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Северова Наталья Сергеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры промышленной экологии; [ssevnatasha@inbox.ru](mailto:ssevnatasha@inbox.ru).

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

*В работе рассмотрено сорбционное извлечение ионов цинка из водных сред. Изучена сорбционная способность сильно- и слабокислотных катионитов и сорбентов на основе природных материалов по отношению к ионам цинка в статических условиях. Проведено исследование извлечения ионов цинка в динамических условиях на катионите КУ-2-8.*

*Ключевые слова: сорбция, ионный обмен, сорбенты, очистка сточных вод*

## RESEARCH OF SORPTION OF ZINC FROM HYDROUS CALCIUM IONED SOLUTIONS

Severova N.S., Kostyleva E.V.

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

*The article considers the sorption of zinc ions from hydrous medium. The sorption capacity of strongly and weakly acidic cationites and sorbents based on natural components with respect to zinc ions in static conditions was studied. The study of the extraction of zinc ions in dynamic conditions on KU-2-8 cationite was carried out.*

*Key words: sorption, ion-exchange resin, sorbents, wastewater treatment*

### Введение

К высоко опасным и широко распространенным загрязняющим веществам относят ионы тяжелых и цветных металлов. Основными антропогенными источниками поступления тяжелых металлов в сточные воды являются машиностроение, горнодобывающая промышленность, цветная и черная металлургия и др. [1].

На сегодняшний день существуют различные методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Выбор способа очистки зависит от эффективности очистки, соответствующей экологической и экономической составляющих и других факторов.

Эффективным методом извлечения ионов тяжелых и цветных металлов из водных сред является их сорбционная очистка. Сорбционные методы позволяют получить высокие степени очистки. В процессе сорбционной очистки возможна регенерация сорбента с извлечением ценных компонентов. Также достоинствами метода является возможность поглощения веществ из многокомпонентных смесей и реализуемость способа при малой величине концентраций извлекаемых компонентов.

Для очистки вод от тяжелых и цветных металлов, в том числе от цинка, применяют природные адсорбенты [2 – 4], ионообменные смолы [5 – 8], сорбенты на основе природных материалов [9 – 11].

Цель данной работы – оценка в статических условиях сорбционной способности различных сорбентов по отношению к ионам цинка и исследование их извлечения в динамических условиях с использованием наиболее эффективного из них.

### Экспериментальная часть

Для исследования сорбции ионов цинка в статических условиях в качестве сорбентов были выбраны катиониты КУ-2-8 и DOWEX MAC-3 и адсорбент тяжелых металлов АТМ-1В.

КУ-2-8 – это сильнокислотный синтетический катионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола, содержащий функциональные сульфогруппы. Применяется в процессах водоподготовки, очистки сточных вод во всех отраслях промышленности.

DOWEX MAC-3 представляет собой макропористую слабокислотную катионообменную смолу на основе полиакрил-дивинилбензолной матрицы, содержит карбоксильные функциональные группы. Также используется для водоподготовки и очистки сточных вод.

Адсорбент Тяжелых Металлов (АТМ-1В) представляет собой термомодифицированный брусит с алюмосиликатной кристаллической решёткой. Предназначен для эффективного и длительного удаления металлов из питьевых, сточных, технологических и природных вод.

Исследование сорбции ионов цинка в статических условиях проводили на модельной воде с концентрацией цинка  $45,65 \text{ мг/дм}^3$  при рН растворов  $6,00 \pm 0,05$ . Объем раствора составлял  $50 \text{ см}^3$ , навеска высушенного при температуре  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы сорбента –  $0,2 \pm 0,002 \text{ г}$ , время контакта – 7 суток. Определение содержания цинка в воде осуществляли фотометрическим методом с сульфарсазеном [12]. Результаты исследования приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1. Сорбция ионов цинка в статических условиях

Сорбент	Конечная массовая концентрация цинка, мг/дм <sup>3</sup>	Сорбционная ёмкость сорбента, мг/г	Коэффициент распределения, см <sup>3</sup> /г
КУ-2-8 в Na <sup>+</sup> - форме	< 0,005*	< 11,41	< 2281109
КУ-2-8 H <sup>+</sup> - форме	< 0,005*	< 11,41	< 2281109
DOWEX MAC-3 Na <sup>+</sup> - форме	5,59	10,01	1791
DOWEX MAC-3H <sup>+</sup> - форме	24,25	5,35	221
АТМ-1В	0,189	11,36	60104

\* - ниже пределов обнаружения

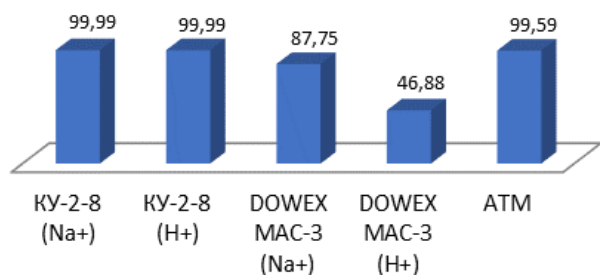


Рис. 1. Эффективность сорбции водных сред при использовании различных сорбентов

Сорбционная ёмкость по иону цинка определяли по формуле:

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

где:  $C_R$  – ёмкость сорбента, мг/г;

$C_H$  – исходная концентрация (до сорбции) иона металла в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_K$  – равновесная концентрация (после сорбции) иона металла в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  – объём раствора, дм<sup>3</sup>;

$g$  – навеска сорбента, г

Коэффициент распределения по иону металла рассчитывали по формуле:

$$K = C_R \times 10^3 / C_K,$$

где:  $K$  – коэффициент распределения, см<sup>3</sup>/г

$C_R$  – ёмкость сорбента, мг/г;

$C_K$  – равновесная концентрация иона металла в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$10^3$  – коэффициент пересчета;

Как видно из представленных данных, наиболее высокой сорбционной способностью по отношению к ионам цинка обладает сульфокатионит КУ-2-8 в H<sup>+</sup>- и Na<sup>+</sup>-формах. Об этом свидетельствуют равновесная статическая сорбционная ёмкость сорбента в условиях эксперимента, высокий коэффициент распределения и эффективность очистки. Хорошие результаты показал и адсорбент АТМ-1В. Катионообменная смола MAC DOWEX-3 в целом хуже сорбирует ионы цинка из водной среды, особенно в H<sup>+</sup>- форме. Это обусловлено низкой способностью к диссоциации слабокислотных групп при pH=6,00.

На основании полученных результатов для изучения динамики сорбции ионов цинка был выбран катионит КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>- форме. Условия эксперимента: концентрация модельного раствора 56,4 мг/дм<sup>3</sup>; масса сухого катионита – 2,25 г; высота

слоя набухшего катионита – 40 мм; внутренний диаметр колонки – 12 мм. Модельный раствор подавали в колонку перистальтическим насосом с расходом 17 мл/мин (линейная скорость – 9,0 м/ч). За начало проскока был принят момент отклонения выходной динамической кривой от параллельности с осью абсцисс.

Выходная кривая сорбции в динамических условиях изображена на рисунке 2.

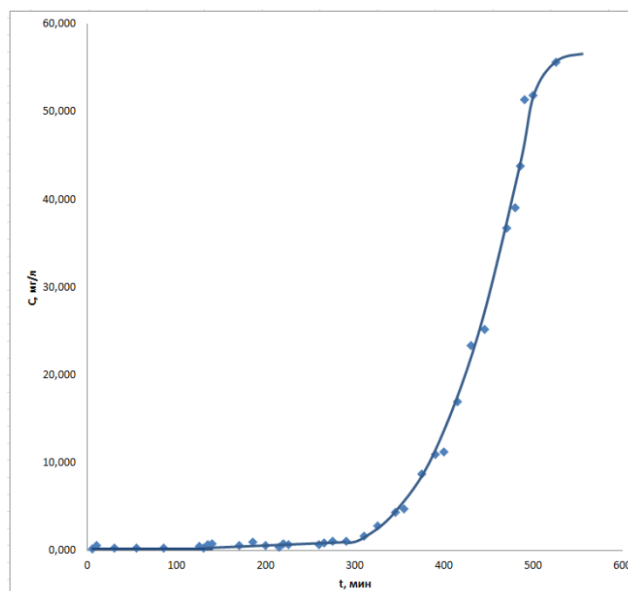


Рис. 2. Выходная кривая сорбции ионов цинка в динамических условиях

Проскок наблюдали на 140 минуте от начала эксперимента, при этом объём пропущенного модельного раствора до проскока составил 2380 см<sup>3</sup>, динамическая обменная ёмкость (ДООЕ) сорбента – 59,66 мг/г.

Процесс проводили до достижения на выходе из колонки концентрации, равной исходной. В процессе эксперимента весь элюат собирали для определения полной динамической объёмной ёмкости (ПДООЕ), которую рассчитывали по формуле:

$$ПДООЕ = M/m,$$

где  $M$  – количество цинка, сорбированного всем объёмом катионита, мг;

$m$  – масса слоя анионита, г.

Количество цинка, сорбированного всем объёмом катионита определяли по формуле:

$$M = V_p \times (C_0 - C_3),$$

где  $V_p$  – объём пропущенного раствора, дм<sup>3</sup>;

$C_0$  – начальная концентрация цинка в модельном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_2$  – концентрация цинка в элюате, мг/дм<sup>3</sup>.

При объеме пропущенного раствора 8440 мл и концентрации цинка в элюате 8,04 мг/л количество цинка, сорбированного всем объемом, составило 408,1 мг, ПДОЕ – 181,39 мг/г.

### Заключение

На основании проведенных исследований в статических условиях показано, что наибольшей эффективностью сорбции ионов цинка из водных сред обладает сильнокислотный катионит КУ-2-8 в  $H^+$  и  $Na^+$ - формах. Использование катионита КУ-2-8 в динамических условиях позволяет достигать высокой степени извлечения цинка из водных сред за счет его высокой емкости.

### Список литературы

1. Огрызкова Л. В. Способы оценки загрязнения природных и сточных вод тяжелыми металлами / Л. В. Огрызкова, Н. Н. Яценко // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента рутений (Екатеринбург, 23-25 апреля 2014 г.). — Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. — С. 108-110.

2. Мосталыгина Л.В., Елизарова С.Н., Костин А.В. Bentonитовые глины Зауралья: экология и здоровье человека: Монография.– Курган: Изд-во Курганского государственного университета, 2010. – 148 с.

3. Пат. 2661213 Российская Федерация, МПК В01J 20/10, В01J 20/22, В01J 20/283, В01J 20/288. Сорбент на основе модифицированного силикагеля / Морозова Т. В.; заявитель и патентообладатель Морозова Т. В. – № 2017123455; заявл. 03.07.17; опубл. 13.07.18, Бюл. № 20.

4. Пат. 2051112 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/28, С 02 F 101/20, С 02 F 101/22, С 02 F 103/16.

Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и шестивалентного хрома / Непряхин А.Е., Садыкова Н.П., Чайкин В.Г.; заявитель и патентообладатель Центральный научно-исследовательский институт нерудных полезных ископаемых. – № 5054313/26; заявл. 20.04.92; опубл. 27.12.95, Бюл. № 36.

5. Koliehova A., Trokhymenko H., Magas N. Extraction of  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  cations from industrial wastewater by ionite KU-2-8. Ecology and environmental technology. 2019. No. 5/3 (49). P. 22–27.

6. Кеймиров М.А. Очистка промывных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов ионообменным способом // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. № 12. С. 76–79.

7. Recovery of precious metals from Dashkesan mineral tailings by combined methods / A. A. Haydarov, Ch. M. Kashkay, A. A. Guliyeva [et al.] // Azerbaijan Chemical Journal. – 2016. – No 3. – P. 121-129.

8. Паршина И.Н., Стряпков А.В. Сорбция ионов металлов органическими катионитами из карьерных растворов//Вестник ОГУ. – 2003. - №5. – С.107 - 109.

9. ООО НПО "ЭКОСЕРВИС", Сорбент АВЕСОРБ [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://ecoservis.info/ru/index.php> (дата обращения: 29.04.2022).

10. ООО "Сарма" [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.sarma-ltd.ru/doc/?id=22> (дата обращения: 29.04.2022).

11. ООО «Квант Минерал», Промышленный адсорбент ГЛИНТ — фильтрующий материал для комплексной очистки воды [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://kvantmineral.com/filtruyushhij-material> (дата обращения: 29.04.2022).

12. ПНД Ф 14.1:2.195-2003 (издание 2012 г.): Методика измерений массовой концентрации ионов цинка в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфарсазеном, официальное издание ФБУ ФЦАО.



УДК 65.658.5.011

Гусева Н.В., Аверина Ю.М.

## КОНЦЕПТУАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОДДЕРЖАННЫХ ЗАЯВОК I ОЧЕРЕДИ ПОСТАНОВЛЕНИЯ №218 В РАМКАХ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

**Гусева Наталия Владимировна**, аспирант 1-го года обучения, кафедры логистики и экономической информатики, [nvguseva@muctr.ru](mailto:nvguseva@muctr.ru);

**Аверина Юлия Михайловна**, к.т.н., и.о. заведующего кафедры логистики и экономической информатики, [averinajm@muctr.ru](mailto:averinajm@muctr.ru)

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

*Проблема изучения мер государственной финансовой поддержки организации и развития производства на химических предприятиях нефтегазохимического комплекса Российской Федерации актуальна в современных реалиях. Использование новейших технологий, продуктов и услуг является стратегически важным направлением, которое ориентировано не только на экономическое благополучие страны, но и на энерго- и ресурсосбережение, являющееся важнейшим элементом для подъема экономики России XXI века. Представлены краткие результаты анализа различных отраслей российской промышленности, в том числе нефтегазохимического комплекса на примере Постановления Правительства Российской Федерации №218.*

*Ключевые слова: химические предприятия, финансовая поддержка, Постановление №218, нефтегазохимический комплекс*

## CONCEPT ANALYSIS OF SUPPORTED APPLICATIONS OF THE FIRST STAGE OF DECISION No. 218 IN THE FRAMEWORK OF THE PETROLEUM AND GAS CHEMICAL INDUSTRY

Guseva N.V., Averina Y.M.

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

*The problem of studying measures of state financial support for the organization and development of production of chemical enterprises of the petrochemical complex of the Russian Federation is relevant in modern realities. The use of the latest technologies, products and services is a strategically important direction, which is focused not only on the economic well-being of the country, but also on energy and resource saving, which is an essential element for the rise of the Russian economy in the 21st century. Brief results of the analysis of various branches of the Russian industry, including the petrochemical complex, are presented on the example of Decree of the Government of the Russian Federation No. 218.*

*Keywords: chemical enterprises, support, Decree No. 218, petrochemical complex*

В настоящее время финансовая государственная поддержка инновационной деятельности играет большое значение в становлении и последующем развитии нефтегазохимической отрасли. Использование новейших технологий, продуктов и услуг является стратегически важным направлением, которое ориентировано не только на экономическое благополучие страны, но и на энерго- и ресурсосбережение, которое является важнейшим элементом для подъема экономики России XXI века. Главной задачей Постановления Российской Федерации №218 является развитие сотрудничества между российскими высшими учебными заведениями и промышленными предприятиями, осуществление научной и образовательной деятельности в российских вузах, стимулирование промышленных предприятий к использованию потенциала российских высших учебных заведений для разработки высокотехнологичной продукции и стимулирование инновационной деятельности в экономике России [1]. Важным отличием Постановление №218 от других финансовых мер государственной поддержки является объем выделяемого финансирования и требования к индустриальному партнёру, который под собой подразумевает крупную организацию, имеющую

соответствующий оборот и соответствующую квалификацию. В статье рассматривается первая очередь, в том числе и победителей, получивших субсидию по Постановлению №218.

На рисунке представлена диаграмма первой очереди – шифр конкурса 2010-218-01: всего было подано - 480 заявок, не прошли конкурсный отбор – 171 заявка, прошли конкурсный отбор 309 из них – 57 заявок получили субсидию от Правительства Российской Федерации (Рисунок 1) [2].

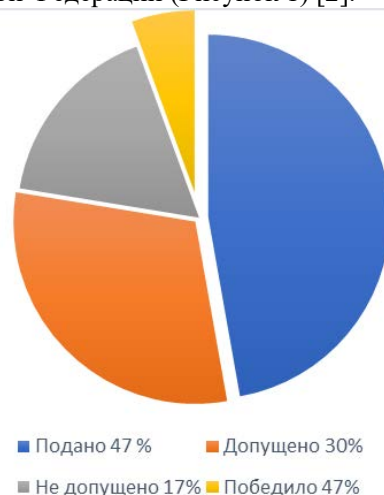


Рисунок 1. Диаграмма заявок I очереди

В рамках анализа был произведен поиск по базе российского классификатора видов экономической деятельности и исходя из ОКВЭД компаний, получивших субсидию по Постановлению №218, выбраны направления победителей, представленных на рисунке 2. Деятельность компаний относится к совершенно разным категориям, из них 20% приходится на нефтегазохимический комплекс (Рисунок 2) [2].

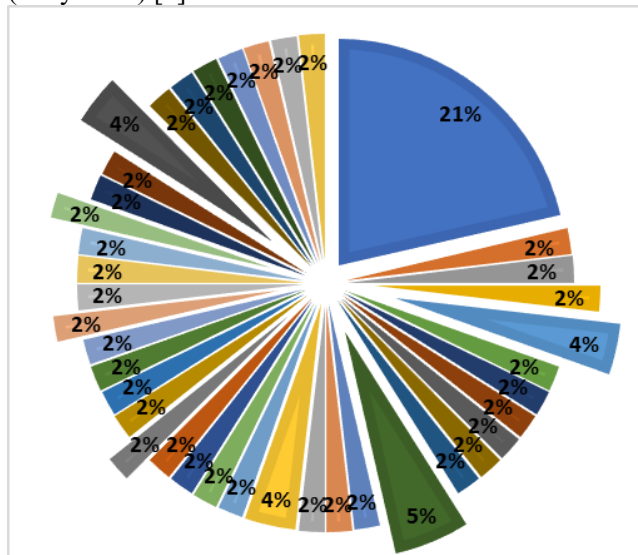


Рисунок 2. Диаграмма I очереди поддержанных заявок по общероссийскому классификатору видов экономической деятельности

Данные виды деятельности в основном приходятся на Центральный и Приволжский округа, Северо-Кавказский федеральный округ, Северо-Западный и Уральский федеральные округа (Рисунок 3) [2].

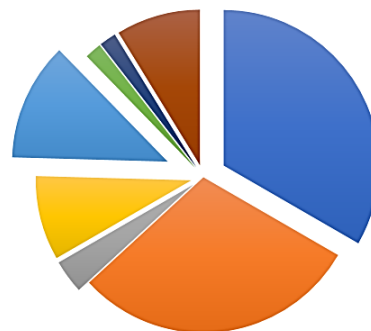


Рисунок 3. Диаграмма географии поддержанных заявок в рамках I очереди

Из представленной диаграммы видно, что наиболее популярными видами деятельности являются:

- Код ОКВЭД 72.19 - Научные исследования и разработки в области естественных и технических наук;
- Код ОКВЭД 30.30.3 - Производство вертолетов, самолетов и прочих летательных аппаратов;
- Код ОКВЭД 25.40 - Производство оружия и боеприпасов;
- Код ОКВЭД 17.11 - Производство целлюлозы и древесной массы;
- 20% приходится на НГХК.

В связи с тем, что нефтегазохимический комплекс является одной из наиболее актуальных отраслей, рассмотрены поддержанные заявки I очереди Постановления №218 в данном разрезе (Таблица 1).

Таблица 1. Поддержанные заявки в рамках I очереди Постановления №218 по НГХК отрасли

№	Наименование организации	Наименование проекта
1	ООО "Нефтекамский машиностроительный завод "	Разработка и производство отечественных насосных агрегатов нового класса для транспорта нефти (импортозамещающие технологии)
2	ОАО "Акционерная компания по транспорту нефти "Транснефть"	Разработка и внедрение системы мониторинга технического состояния магистральных трубопроводов
3	ООО "Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз"	Создание технологии и мобильного комплекса оборудования по переработке отходов нефтегазодобычи
4	ООО "ТНГ-Групп"	Создание инновационных разработок, технологий и организация производства оборудования и программных средств для эффективного исследования недр с целью выявления залежей углеводородов и контроля за их разработкой
5	ОАО "Салаватнефтемаш"	Разработка технологии вакуумно-плазменной очистки и модифицирования поверхности проката и промышленное освоение выпуска установок
6	ФГУП «Федеральный научно-производственный центр "Алтай"	Разработка технологии и организация опытно-промышленного производства кристаллического глиоксаля для создания перспективных высокоэнергетических композиционных материалов стратегического направления
7	ХК "Новосибирский Электровacuумный Завод - Союз" в форме ОАО	Создание промышленного производства изделий из функциональной и конструкционной наноструктурированной керамики для высокотехнологичных отраслей

8	ООО НПП «Технофильтр»	Разработка полимерных мембран, обладающих бактериостатическими, стерилизующими и депирогенизирующими свойствами, фильтрующих элементов и устройств на их основе
9	ФГУП «Федеральное государственное унитарное предприятие "Государственное научно-производственное предприятие "Сплав"»	Организация производства медицинских и биологических устройств с тактильными возможностями
10	ООО «Булгар-Синтез»	Производство перспективных охлаждающих жидкостей нового поколения на базе отечественных ингибирующих присадок

Тематики данных заявок можно разделить на несколько подгрупп по направлениям: цифровизация НГХК промышленности – 16%, инновационные технологии – 67%, инновационное оборудование – 17%.

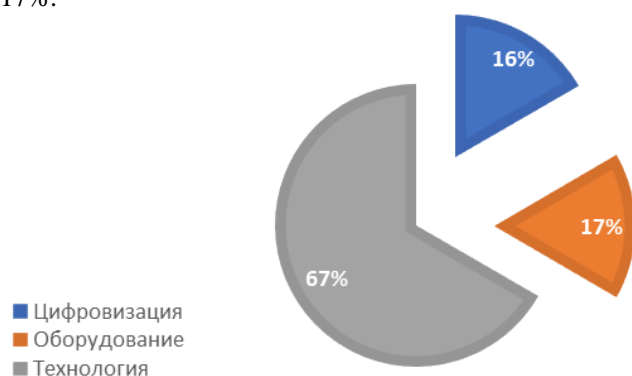


Рисунок 4. Процентное соотношение поддержанных заявок I очереди в рамках Постановления №218 для НГХК с разделением тем, направленных на цифровизацию промышленности, инновационные технологии и оборудование

В генсхемах развития газовой и нефтяной отраслей промышленности до 2035 года, утвержденные Правительством Российской Федерации указаны приоритетные направления развития НГХК до 2035 года [3]. Опираясь на них и исходя из анализа I очереди, можно увидеть, по каким направлениям в дальнейшем будут отбираться заявки на получение субсидий по Постановлению №218:

1. Разработка и производство отечественных насосных агрегатов нового класса для транспорта нефти (импортозамещающие технологии);

2. Разработка и внедрение системы мониторинга технического состояния магистральных трубопроводов;

3. Создание технологии и мобильного комплекса оборудования по переработке отходов нефтегазодобычи;

4. Создание инновационных разработок, технологий и организация производства оборудования и программных средств для эффективного исследования недр с целью выявления залежей углеводородов и контроля за их разработкой;

5. Разработка технологии и организация опытно-промышленного производства кристаллического глиоксаля для создания перспективных высокоэнергетических композиционных материалов стратегического направления;

6. Создание промышленного производства изделий из функциональной и конструкционной наноструктурированной керамики для высокотехнологичных отраслей;

7. Разработка полимерных мембран, обладающих бактериостатическими, стерилизующими и депирогенизирующими свойствами, фильтрующих элементов и устройств на их основе;

8. Организация производства медицинских и биологических устройств с тактильными возможностями;

9. Производство перспективных охлаждающих жидкостей нового поколения на базе отечественных ингибирующих присадок.

Исходя из данного анализа сделан вывод, что, увеличив потенциал регионов и внедрение цифровых технологий на предприятия НГХК, можно качественно повысить уровень развития нефтегазохимической отрасли в целом и на конкретных предприятиях в частности, что поможет вывести промышленность на новый уровень.

Работа выполнена при финансировании РХТУ им. Д.И. Менделеева, ВИГ № X-2020-011.

#### Список литературы

1. Об утверждении Правил предоставления субсидий на развитие кооперации российских образовательных организаций высшего образования, государственных научных учреждений и организаций реального сектора экономики в целях реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичных производств (в актуальной редакции от 15.02.2021). Постановление Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. N 218 //Постановление Правительства РФ № 218: Официальный сайт. - [Электронный ресурс]. - URL: <http://p218.ru/aboutpr>.

2. Постановление Правительства Российской Федерации №218.- Документы по 1 очереди: Официальный сайт. - [Электронный ресурс]. - URL: <http://p218.ru/doc/category/6-pervay-ochered>.

3. Правительство РФ утвердило генсхемы развития газовой и нефтяной отраслей промышленности до 2035 г. (дата публикации 17.05.2021) // Деловой журнал Neftrgaz.ru: Официальный сайт. - [Электронный ресурс]. - URL: <https://neftgaz.ru/news/gosreg/680394-pravitelstvo-rf-utverdilo-genskhemy-razvitiya-gazovoy-i-neftyanoy-otrasley-do-2035-g/>.

УДК 615.453.25

Сайтгареева А.И., Гордиенко М.Г.

## ПРЕИМУЩЕСТВА СУХИХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ИНГАЛЯЦИЙ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Сайтгареева Алсу Ильдаровна – бакалавр 4-го года обучения кафедры химико-технологических процессов; saitagareeva01@bk.ru.

Гордиенко Мария Геннадьевна – доктор технических наук, профессор кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; gordienko.m.g@muctr.ru/

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

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

*В статье рассмотрены вопросы разработки сухих порошков для ингаляторного пути введения. Показаны преимущества дозированных порошковых ингаляторов перед небулайзерами и дозированными ингаляторами. Рассмотрено, какие физико-химические свойства сухих порошков необходимо учитывать при разработке рецептур порошков для ингаляций. Рассмотрены основные способы производства микронизированных порошков, а также их достоинства и недостатки.*

*Ключевые слова: сухие порошки для ингаляций, ингаляторные системы доставки, технологии получения микронизированных порошков*

## ADVANTAGES OF DRY POWDERS FOR INHALATION AND METHODS FOR THEIR PREPARATION

Saitgareeva A.I.<sup>1</sup>, Gordienko M.G.

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article deals with the development of dry powders for the inhalation route of administration. The advantages of metered-dose powder inhalers over nebulizers and metered-dose inhalers are shown. Considered what physical and chemical properties of dry powders should be taken into account when developing formulations of powders for inhalation. The main methods for the production of micronized powders, as well as their advantages and disadvantages, are considered.*

*Keywords: dry powders for inhalation, inhaler delivery systems, technologies for obtaining micronized powders*

### Введение

Легочный путь – это неинвазивный подход к доставке лекарств, в том числе гормонов, белков, пептидов и т.д. Ингаляции обеспечивают доставку активного фармацевтического ингредиента (АФИ) в легкие, повышая эффективность лечения легочных заболеваний, в ряде случаев уменьшая неблагоприятные эффекты лечения, проявляющиеся при иных способах введения лекарств.

Основные подходы к ингаляционной доставке лекарств включают небулайзеры, дозированные ингаляторы (ДИ), дозированные порошковые ингаляторы (ДПИ) [1]. Основным преимуществом ДПИ перед небулайзерами является то, что препарат находится в устройстве в форме сухого порошка, в то время как небулайзеры распыляют препарат в форме жидкости. Поскольку лекарственная форма в ДПИ представлена в виде порошка, то она обладает преимуществом повышенной стабильности при хранении. Кроме того, принцип работы небулайзеров ограничивает возможность его работы с высоковязкими жидкостями или суспензиями, а также требует закладывать дополнительный объем препарата, который не будет распылен (остаточный объем) [2]. Основным преимуществом ДПИ перед ДИ является то, что они не требуют координации между приведением устройства в действие и дыханием пациента, что особенно важно при применении препаратов такими группами пациентов, как пожилые люди, дети и ряда других [3]. ДПИ используют собственный вдох пациента для формирования турбулентного потока в

устройстве, что в свою очередь вызывает деагломерацию частиц [4].

Мировой рынок систем доставки лекарств в легкие (небулайзеры, ДИ, ДПИ) оценивался в 49 782,76 млн. долл. США в 2020 году и по оценкам аналитиков к 2030 году достигнет 91 128,61 млн. долл. США (прогнозируемые темпы роста 6,08 % в год) [5]. Основными игроками в данном сегменте являются GlaxoSmithKline (Великобритания), Boehringer Ingelheim GmbH (Германия), 3M (США), AstraZeneca plc (Великобритания), Merck & Co. Inc. (США), Novartis AG (Швейцария), Omron Corporation (Япония), Sunovion Pharmaceuticals Inc. (США) [5].

Исследователями показано, что ингаляционная терапия сухим порошком является эффективным методом лечения респираторных заболеваний, таких как астма, хронические обструктивные заболевания легких и кистозный фиброз [2]. Степень осаждения частиц в дыхательных путях зависит как от физиологического состояния пациента, включая характер дыхания и общее состояние легких, так и от физико-химических свойств вдыхаемых частиц, таких как форма, размер, объемная плотность, гигроскопичность, и влажность [6]. Физико-химические свойства порошков определяются составом препарата и технологией производства порошка.

### Влияние размера и физико-химических свойств сухих порошков на доставку препарата в легкие

Степень доставки сухого порошка в легкие напрямую зависит от его физико-химических свойств. Частицы разного размера осаждаются в различных

отделах бронхов. Более крупные частицы ( $> 5$  мкм) оседают в верхних дыхательных путях, тогда как более мелкие частицы (1–5 мкм) оседают в бронхиальной области. Кроме того, частицы размером менее 1 мкм оседают в более глубоких альвеолярных отделах посредством броуновской диффузии, в то время как частицы размером менее 0,5 мкм выбрасываются наружу во время выдоха [7].

В ДПИ частицы при хранении агломерируются в результате когезии (вследствие воздействия Ван-дер-Вальсовых сил и электростатического взаимодействия). Исследования показали, что при большой доле частиц размером менее 1 мкм когезионные силы резко возрастают и порошок плохо аэрируется, в то время, как при размере основной фракции более 5 мкм создаваемого потока может быть недостаточно для их успешной аэрации и проникновения в нижние отделы дыхательных путей при активации вдохом. Оптимальным принято считать диапазон размеров 1-5 мкм [8].

В случае малых доз к целевой фракции АФИ могут добавляться частицы вспомогательных веществ размером от 500 до 100 мкм, выполняющих роль наполнителя и агитатора аэрации. Такую смесь легче дозировать, с одной стороны, с другой – повышаются риски того, что крупные частицы, осев в гортани, удерживают также целевую фракцию за счет адгезионных сил. В результате АФИ высвобождается не в легких [9].

Значительного улучшения характеристик диспергируемых частиц можно добиться за счет снижения их плотности и увеличения их геометрического размера. Крупные пористые частицы благодаря своей пористости имеют аэродинамический диаметр, намного меньший их геометрического размера, что способствует улучшению текучести и аэрации порошка. Кроме того, частицы больших размеров характеризуются меньшим клиренсом под действием макрофагов, тем самым улучшая биодоступность вдыхаемых фармацевтических препаратов [10].

Форма частиц, а также их морфология, также влияют на эффективность аэрации частиц. Повышенный поверхностный заряд усиливает сцепление между частицами, а также между частицами и поверхностной стенкой ингаляционного устройства и снижает эффективность их аэрации с одной стороны, а с другой – может способствовать адгезии частицы к слизистой, особенно в нижних отделах дыхательных путей.

Набухающие и мукоадгезивные материалы, такие как хитозан, гиалуроновая кислота, гидроксипропилцеллюлоза, при включении их в рецептуру порошков для ингаляций обеспечивают устойчивое высвобождение лекарственного средства и более длительное время удерживания, что открывает новые преимущества для терапии ДПИ [11].

#### **Технологии получения микропорошков для ДПИ**

Основными технологиями получения микропорошков для ДПИ являются: помол,

распылительная сушка, распылительная сублимационная сушка и сверхкритическая сушка [12].

Помол – это традиционный метод, используемый для уменьшения размера частиц [2]. Наиболее часто в фармацевтике используют струйные мельницы. Недостатками данного метода прежде всего являются то, что частицы имеют неправильную форму, широкое распределение по размерам, высокий поверхностный заряд. Также метод не подходит для гигроскопичных материалов.

Распылительная сушка – это метод получения сухого порошка из жидкости, суспензии или эмульсии путем диспергирования в поток горячего газа и испарения растворителя в результате интенсивного теплообмена. К преимуществам распылительной сушки относятся: возможность регулирования размера, формы, текстуры частиц, возможность сушки растворов, суспензий и эмульсий, возможность инкапсуляции АФИ. Метод не подходит для термочувствительных составов, кроме того, требуется очистка отработанного газа от пылевидной фракции [13].

Распылительная сублимационная сушка, которая включает в себя три этапа: диспергирование жидких растворов, заморозка капель и сублимационная сушка замороженного материала [2, 14]. Данный метод подходит для термочувствительных и сильнодействующих лекарств, позволяет получить высокопористые частицы. Среди недостатков необходимо отметить длительность процесса, сложность и трудоемкость, а также отсутствие типового оборудования для его организации [13].

Микронизация с использованием сверхкритических флюидов представляет собой относительно новую технологию производства микрочастиц для доставки в легкие. Для получения микронизированных частиц применяют технологию быстрого расширения, диспергирования в антирастворитель и ряд других подходов. Как и в случае сублимационной распылительной сушки, данная технология еще не получила массового распространения, что сказывается на стоимости оборудования и сложности его валидации для фармацевтической отрасли. Использование  $\text{CO}_2$  в качестве сверхкритического флюида имеет такие недостатки, как ограниченная сольватирующая способность некоторых соединений, которая быть усилена добавлением ряда органических со-растворителей, таких как этанол или ацетон [13].

#### **Особенности терапии при применении ДПИ**

Клиническая эффективность ДПИ зависит от трех составляющих: рецептуры и физико-химических свойств порошка для ингаляций; типа устройства, используемого для доставки состава; состояния пациента, использующего это устройство.

Физико-химические свойства лекарственного вещества, такие как растворимость, размер частиц, морфология, зависящие как от рецептуры, так и от способа получения, являются важными факторами, которые необходимо учитывать при фармацевтической разработке. Как уже упоминалось, частицы размером менее

0,5 мкм могут выдыхаться или быстро всасываться в системный кровоток после отложения в альвеолах, а частицы более 5 мкм могут легко откладываться в ротоглотке и никогда не достигать легких.

Существуют различные типы разработанных устройств ДПИ (например, Turbuhaler®, Spiromax®, Easyhaler®, HandiHaler®, Breezhaler®, Diskus® и др.), но все они имеют пассивный рабочий механизм: аэрация порошка инициализируется вдохом пациента, поэтому важно знать состояние пациента, прежде чем назначать ДПИ. Имеющиеся на рынке устройства ДПИ характеризуются различными степенями внутреннего сопротивления воздушному потоку, поэтому до назначения препаратов в форме ДПИ врач должен оценить состояние пациента, пиковую скорость вдоха и вдыхаемый объем [15].

Как упоминалось выше, ингаляторный способ доставки лекарственных препаратов имеет ряд преимуществ перед пероральным и парентеральным способами. В последнее время проводятся различные исследования по разработке эффективных составов ДПИ для лечения местных легочных, а также системных заболеваний.

#### Заключение

Ингаляторный путь доставки лекарств имеет такие неоспоримые преимущества как большая площадь поверхности всасывания, возможность достижения высоких терапевтических доз и доставка к очагам воспаления минуя ЖКТ. Ранее ингаляторные формы преимущественно использовались для лечения местных респираторных заболеваний, таких как астма, хроническая обструктивная болезнь легких и муковисцидоз. Благодаря достижениям в области разработки лекарственных препаратов этот путь становится все более популярным для лечения системных заболеваний, таких как диабет. Сегодня ведутся исследования ингаляторных форм лекарственных препаратов для терапии болезни Паркинсона, болезни Альцгеймера и рака легких. Несмотря на различные преимущества ингаляторных форм, в том числе сухих порошков для ингаляций, по-прежнему технически сложно разработать успешные составы.

*Благодарности*

*Анализ выполнен при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования*

*Российской Федерации в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0004).*

#### Список литературы

1. Nainwal N., Sharma Y., Jakhmola V. Dry powder inhalers of antitubercular drugs //Tuberculosis. – 2022. – С. 102228 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1472979222000658>).
2. Инновационные технологии и оборудование фармацевтического производства [Текст] : [в 2 т.] / [Н. В. Меньшутина, Ю. В. Мишина, С. В. Алвес] ; под ред. Н. В. Меньшутинной. - Москва : БИНОМ, 2012.
3. Ye Y., Ma Y., Zhu J. The future of dry powder inhaled therapy: Promising or discouraging for systemic

disorders? Int J Pharm. 2022 Feb 25;614:121457. (doi: 10.1016/j.ijpharm.2022.121457).

4. Frijlink H. W., De Boer A. H. Dry powder inhalers for pulmonary drug delivery //Expert opinion on drug delivery. – 2004. – Т. 1. – №. 1. – С. 67–86. (<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1517/17425247.1.1.67>).

5. Pulmonary Drug Delivery Systems Market Forecast – 2030. (<https://www.google.com/search?q=Pulmonary%2F+Respiratory+Drug+Delivery+Market&oq=Pulmonary%2F+Respiratory+Drug+Delivery+Market&aqs=chrome..69i57j69i58j69i60.490j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8>).

6. Pilcer G., Amighi K. Formulation strategy and use of excipients in pulmonary drug delivery. Int. J. Pharm. 2010;392:1–19. (doi: 10.1016/j.ijpharm.2010.03.017).

7. Usmani O.S., Biddiscombe M.F., Barnes P.J. Regional Lung Deposition and Bronchodilator Response as a Function of  $\beta$ 2-Agonist Particle Size. Am. J. Respir. Crit. Care Med. 2005;172:1497–1504. (doi: 10.1164/rccm.200410-1414OC).

8. Courier H.M., Butz N., Vandamme T.F. Pulmonary drug delivery systems: Recent developments and prospects. Crit. Rev. Ther. Drug Carr. Syst. 2002;19:425–498. (doi: 10.1615/CritRevTherDrugCarrierSyst.v19.i45.40).

9. Kendre, Prakash. (2016). Dry Powder Inhaler: A Review. Journal of Advanced Drug Delivery. 3. 42-52. ([https://www.researchgate.net/publication/305706145\\_Dry\\_Powder\\_Inhaler\\_A\\_Review/citation/download](https://www.researchgate.net/publication/305706145_Dry_Powder_Inhaler_A_Review/citation/download)).

10. Wang X., Zhang X., Fan L., He H., Zhang X., Zhang Y., Mao S. Influence of polymeric carrier on the disposition and retention of 20(R)-ginsenoside-rg3-loaded swellable microparticles in the lung. Drug Deliv. and Transl. Res. 2018;8(1):252–265. (doi: 10.1007/s13346-017-0456-6).

11. Rosière R., Berghmans T., De Vuyst P., Amighi K., Wauthoz N. The Position of Inhaled Chemotherapy in the Care of Patients with Lung Tumors: Clinical Feasibility and Indications According to Recent Pharmaceutical Progresses. Cancers. Mar. 2019;11(3):329. (doi: 10.3390/cancers11030329).

12. Chaurasiya B, Zhao YY. Dry Powder for Pulmonary Delivery: A Comprehensive Review. Pharmaceutics. 2020 Dec 28;13(1):31. (doi: 10.3390/pharmaceutics13010031).

13. Momin M. A. M., Tucker I. G., Das S. C. High dose dry powder inhalers to overcome the challenges of tuberculosis treatment //International Journal of Pharmaceutics. – 2018. – Т. 550. – №. 1-2. – С. 398-417. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517318306495>).

14. Wanning S., Süverkrüp R., Lamprecht A. Pharmaceutical spray freeze drying //International journal of pharmaceutics. – 2015. – Т. 488. – №. 1-2. – С. 136-153. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517315003610#bib0505>).

15. Wauthoz N., Rosière R., Amighi K. Inhaled cytotoxic chemotherapy: Clinical challenges, recent developments, and future prospects. Expert Opin. Drug Deliv. 2020;1–22. (doi: 10.1080/17425247.2021.1829590).

УДК 615.45

Романова Д.Е., Меньшутина Н.В.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ДЛЯ ИНГАЛЯЦИОННОГО ВВЕДЕНИЯ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКОЙ

Романова Дарья Евгеньевна – магистрант 1-го года обучения кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; romanova.d.e@muctr.ru.

Меньшутина Наталья Васильевна – доктор технических наук, профессор кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; chemcom@muctr.ru/

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

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

*В статье рассмотрены экспериментальные исследования распылительной сушки раствора L-лейцина, который часто используется в качестве вспомогательно вещества при получении сухих ингаляторных форм, а также фармацевтической композиции, содержащей смесь двух противотуберкулезных препаратов пиразинамида и изониазида. Показана возможность получения микропорошков годных для применения в дозирующих порошковых ингаляторах.*

*Ключевые слова: ингаляционные формы, распылительная сушка, микрочастицы*

## PRODUCTION OF POWDER FOR INHALATION BY SPRAY DRYING

Romanova D.E., Menshutina N.V.

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses experimental studies of spray drying of a solution of L-leucine, which is often used as an auxiliary substance in the preparation of dry inhaler forms, as well as a pharmaceutical composition containing a mixture of two anti-tuberculosis drugs, pyrazinamide and isoniazid. The possibility of obtaining micropowders suitable for use in dosing powder inhalers is shown.*

*Keywords: inhalation forms, spray drying, microparticles*

### Введение

Применение ингаляторов с лекарственными средствами в виде растворов и суспензий не всегда достаточно эффективно и целесообразно. Использование жидкостных аэрозольных ингаляторов может вызывать раздражение горла и верхних дыхательных путей из-за органических растворителей и поверхностно-активных веществ в их составе [1]. Помимо этого, в водных растворах лекарственные средства могут подвергаться гидролизу, агрегации и структурным превращениям, а также существуют проблемы несовместимости между активным ингредиентом и растворителем [2]. Использование аэрозольных ингаляторов также не подходит для вязких лекарств и суспензий [3]. Всё вышесказанное формирует потребность в разработке новых форм лекарственных средств для ингаляций.

Одним из решений является доставка лекарственных средств в виде порошков. Ингаляторы с сухим порошком были разработаны для предотвращения использования пропеллентов и растворителей, а также для решения проблем координации вдоха и активации ингалятора [2].

Использование ДПИ для доставки сухого порошка в легкие имеет ряд преимуществ, включая химическую и физическую стабильность порошка по сравнению с водными растворами [2, 4]. Они подходят для доставки плохо растворимых в воде лекарств, пептидов и препаратов на основе белков. Кроме того, при использовании лекарственных средств в форме порошков возникает меньше проблем с хранением, что особенно интересно в случае антибиотиков и вакцин в развивающихся

странах, где хранение и транспортировка в холодильнике могут быть проблематичными [2].

ДПИ просты в использовании, гораздо более практичны, чем небулайзеры, поскольку они маленькие и портативные. Большинство ДПИ обеспечивает автоматическую координацию между срабатыванием ингалятора и вдохом пациента. Данные ингаляторы активируются дыханием пациента, благодаря чему обеспечивают лучшую доставку лекарств в легкие [2, 4]. В настоящее время существует несколько стратегий разработки порошков для ингаляций.

Сухие порошки для ДПИ могут состоять из микронизированного АФИ или из смеси АФИ со вспомогательными веществами и носителями большего размера (например, лактозой). Для использования ДПИ при лечении заболеваний, требующих высоких доз лекарств (около 100 мг и выше), возникает необходимость исключить использование крупных частиц носителей [5]. В таком случае для усовершенствования структуры частиц целесообразно включение в состав вспомогательных веществ.

Модификация физических свойств частиц с помощью различных технологий обработки АФИ или включения в состав вспомогательных веществ приводит к улучшению таких характеристик, как псевдооживление порошка, химическая стабильность и фармакодинамические свойства частиц, что позволяет оптимизировать ингаляционную доставку лекарственных препаратов [2].

Целью данной работы является исследование процесса получения порошковой ингаляционной

композиции методом распылительной сушки. Было проведено две группы экспериментальных и аналитических исследований: по результатам первой группы экспериментов проводился регрессионный анализ, выявляющий влияние параметров процесса распылительной сушки на степень полидисперсности продукта. Вторая группа исследований была направлена на получение ингаляционной композиции, состоящей из активного фармацевтического ингредиента и вспомогательного вещества.

#### Экспериментальная часть

*Исследование влияния параметров распылительной сушки на характеристики получаемого порошка*

Включение L-лейцина в состав порошка позволяет улучшить его аэрозольные характеристики и повысить физическую стабильность. Для исследования влияния параметров процесса сушки на

аэрозольные характеристики порошка было проведено 16 экспериментов по схеме полного факторного эксперимента, в котором на двух уровнях варьировались давление на форсунке, температура на входе, расход и концентрация раствора L-лейцина. Эксперименты проводились на установке Mini Spray Dryer B-290, производителя Buchi, Швейцария. В ходе эксперимента варьировались:  $X_1$  – избыточное давление на форсунке (0,41 и 1,05 бар);  $X_2$  – температура сушильного агента (150 и 170 С);  $X_3$  – расход раствора (2 и 5 г/мин);  $X_4$  – концентрация L-лейцина (10 и 20 мг/мл).

В таблице 1 представлены результаты данной серии экспериментов:  $Y_1$  – выход продукта, %;  $Y_2$  – остаточное влагосодержание, %;  $Y_3$  – насыпная плотность, г/см<sup>3</sup>;  $Y_4$  – средний геометрический диаметр частиц, мкм;  $Y_5$  – гигроскопичность, %;  $Y_6$  – индекс полидисперсности, б/р.

Таблица 1. Результаты эксперимента

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$Y_1$	50	59	52	56	44,4	59	43,3	61	44,4	62	60	60	40	53	40	51
$Y_2$	0,82	0,54	0,71	0,64	0,50	0,66	0,66	0,69	0,70	0,70	0,40	0,48	0,80	0,60	0,65	0,68
$Y_3$	0,05	0,07	0,06	0,07	0,06	0,08	0,06	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,10
$Y_4$	2,85	1,85	3,05	2,66	2,82	2,99	2,81	3,10	2,78	3,45	2,88	2,76	3,65	2,95	2,94	3,06
$Y_5$	0,09	0,06	0,05	0,12	0,08	0,13	0,06	0,06	0,19	0,10	0,18	0,10	0,18	0,09	0,11	0,11
$Y_6$	0,63	0,46	0,71	0,68	0,72	0,72	0,77	0,75	0,84	0,84	0,80	0,74	0,89	0,77	0,89	0,76

Полученные частицы обладали сферической, тороидальной или неправильной формой. Выявлено, что средний геометрический размер всех полученных частиц не превышал 4 мкм. Степень полидисперсности порошков была различной, наименее полидисперсные порошки получены в экспериментах № 9, 10, 11, 13 и 15. Все полученные порошки характеризуются как негигроскопичные и легколетучие, поэтому регрессионный анализ проводился только по таким критериям, как выход продукта, остаточное влагосодержание и степень полидисперсности.

Были получены уравнения, отражающие степень влияния параметров распылительной сушки на выход продукта и индекс полидисперсности порошков (1)-(2). Кроме того было выявлено, что на остаточное влагосодержание в порошках не влияет ни один из факторов в исследуемом диапазоне значений.

$$\hat{y}_1 = 52,194 - 5,431x_1 + 3,231x_3 - 1,344x_1x_2 + 1,606x_1x_3 - 2,069x_3x_4 - 1,481x_1x_2x_3 \quad (1)$$

$$\hat{y}_2 = 0,748 + 0,033x_1 - 0,014x_2 - 0,034x_3 - 0,069x_4 - 0,033x_2x_4 - 0,025x_3x_4 + 0,011x_1x_2x_4 + 0,023x_1x_3x_4 - 0,021x_2x_3x_4 + 0,015x_1x_2x_3x_4 \quad (2)$$

Полученные регрессионные уравнения позволили сделать следующие наиболее значимые выводы: повышение давления на форсунке и скорости подачи раствора снижает выход продукта, что может быть связано с повышением доли мелкой фракции (индекс полидисперсности также увеличивается), которая хуже улавливается циклоном; более высокая температура сушки в сочетании более высокой концентрации L-лейцина приводит к повышению индекса полидисперсности, что может быть связано, во-первых, с повышением вязкости раствора и, как следствием, ухудшением распыла; во-вторых, с повышением адгезионных свойств.

#### Получение и анализ фармацевтической композиции

Была проведена распылительная сушка смеси двух антибиотиков (пиразинамида и изониазида, взятых в соотношении 2 : 1) и L-лейцина. Концентрация исходного раствора для сушки – 10 мг/мл. Концентрация L-лейцина была взята на уровне 3, 10 и 20 масс. % от массы сухих веществ. Были выбраны следующие параметры распылительной сушки: температура на входе – 160 С; температура на выходе – 80 С (регулировалась скоростью подачи раствора, которая составила 2,3-4,8 г/мин), давление на форсунке – 1,05 бар.

Характеристики полученных порошков приведены в таблице 2.



Таблица 2. Характеристики продуктов

Содержание L-лейцина, масс. % от массы сухих веществ	3	10	20
Выход, %	17	26	31
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,4328	1,3586	1,3564
Размер пор, нм	3-193	3-229	3-135
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	4,676	11,769	9,077
Средний геометрический диаметр частиц, мкм	1,45	1,25	2,25
Средний аэродинамический диаметр частиц, мкм	1,74	1,46	2,62
Остаточное влагосодержание, %	0,90	1,23	1,35
Гигроскопичность, %	0,23	0,32	0,23
Степень полидисперсности	0,92	0,85	0,76

Были получены порошки, размер частиц в которых не превышает 5 мкм. По мере увеличения концентрации лейцина увеличивался не только выход продукта, но и полидисперсность порошка. На рисунке 1 приведены изображения частиц продуктов, полученные в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева методом сканирующей электронной микроскопии.

Было отмечено, что частицы обладают неровной поверхностью. Данные частицы характеризуются наличием мезо- и макропор размером от 3 до 229 нм.

Наличие пористой структуры в частицах приводит к улучшению аэрозольных характеристиках порошка. Выявлено, что композиция с 10 масс.% L-лейцина в составе является оптимальной.

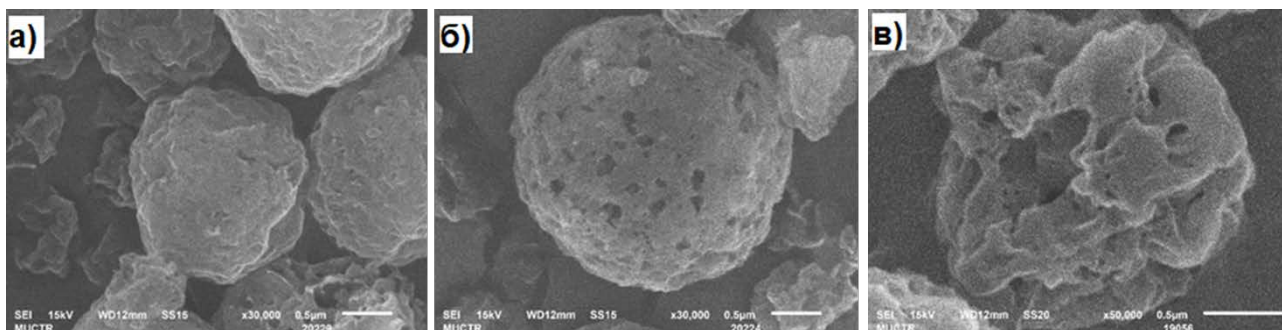


Рис. 1 СЭМ-изображения частиц: а – 1 эксперимент (3 масс.% L-лейцина), б – 2 эксперимент (10 масс.% L-лейцина), в – 3 эксперимент (20 масс.% L-лейцина)

## Заключение

Проведенные исследования позволили оценить влияние параметров ведения процесса распылительной сушки раствора L-лейцина на размер и свойства получаемых порошков, а также экспериментально показать возможность получения противотуберкулезных композиций для сухих ингаляторных форм.

*Анализ выполнен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0004).*

## Список литературы

1. AboulFotouh K. et al. Amorphous solid dispersion dry powder for pulmonary drug delivery: Advantages and challenges //International Journal of Pharmaceutics. – 2020. – С. 119711.

2. Douafer H., Andrieu V., Brunel J. M. Scope and limitations on aerosol drug delivery for the treatment of infectious respiratory diseases //Journal of Controlled Release. – 2020.

3. Sorino C. et al. Inhalation therapy devices for the treatment of obstructive lung diseases: the history of inhalers towards the ideal inhaler //European journal of internal medicine. – 2020. – Т. 75. – С. 15-18.

4. Общая рецептура: учебное пособие / А. В. Туровский, А. В. Бузлама, В. Ф. Дзюба [и др.]. — 5-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2021. — 276 с. — ISBN 978-5-8114-6692-4. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/151672>. — Режим доступа: для авториз. пользователей.

5. Alhadj N., O'Reilly N. J., Cathcart H. Leucine as an excipient in spray dried powder for inhalation //Drug Discovery Today. – 2021. – Т. 26. – №. 10. – С. 2384-2396.

УДК 615.453.25.

Петрикова Е.А., Гордиенко М.Г.

## ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ ИНГАЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ТЕРАПИИ ТУБЕРКУЛЕЗА

Петрикова Екатерина Александровна – бакалавриат 4-го года обучения кафедры химико-технологических процессов; katu89307278251@gmail.com.

Гордиенко Мария Геннадьевна – доктор технических наук, профессор кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; gordienko.m.g@muctr.ru.

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

*В статье рассмотрены вопросы применения порошковых ингаляционных систем для терапии туберкулеза. На основании анализа литературы показана возможность получения в качестве матриц-носителей микрочастиц на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (ПМГК), обеспечивающих пролонгированное высвобождение активного фармацевтического компонента. Преимуществами ПМГК микрочастиц является возможность варьирования размеров и физико-химических свойств путем выбора марки полимера, введения в матрицу дополнительных вспомогательных веществ, подбора системы растворителей и ряда других параметров. В качестве технологии получения сухих порошков микрочастиц часто применяют распылительную сушку растворов или эмульсий.*

*Ключевые слова: ПМГК, порошковые ингаляционные системы, пролонгированное высвобождение*

## THE PERSPECTIVE OF USE OF POWDER INHALATION SYSTEMS FOR TUBERCULOSIS THERAPY

Petrikova E. A.<sup>1</sup>, Gordienko M.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article deals with the use of powder inhalation systems for the therapy of tuberculosis. The possibility of obtaining microparticles based on a copolymer of lactic and glycolic acids (PLGA) as carrier matrices, providing a prolonged release of the active pharmaceutical component, has been shown. The advantages of PLGA microparticles are the possibility of varying the size and physicochemical properties by choosing the polymer brand, introducing additional excipients into the matrix, selecting a solvent system, and a number of other parameters. As a technology for obtaining dry powders of microparticles, spray drying of solutions or emulsions is often used.*

*Key words: PLGA, powder inhalation systems, extended release*

### Введение

Туберкулез (ТБ) является значимой проблемой общественного здравоохранения как в России, так и в мире. Наблюдается рост пациентов с множественной лекарственной устойчивостью (МЛУ) возбудителя, т.е. лекарственной резистентностью как минимум к двум основным противотуберкулезным препаратам – изониазиду и рифампицину [1]. Основой современного лечения пациентов с ТБ является противотуберкулезная химиотерапия, которая заключается в длительном (от 6 месяцев до 2 лет) применении оптимальной комбинации лекарственных препаратов, уничтожающих МБТ или подавляющих их размножение в организме пациента. Длительность терапии вызывает усталость пациента, вытекающую в пренебрежение рекомендациями лечащего врача и несвоевременное прерывание терапии. Такие действия, наряду с ненадлежащим использованием противотуберкулезных препаратов или их низким качеством (фальсификаты), могут привести к развитию лекарственной устойчивости штамма к наиболее эффективным на сегодняшний день препаратам первого поколения – изониазиду и рифампицину, что влечет за собой переход на химиотерапию препаратами второй линии, которые являются более дорогостоящими и имеют более высокую токсичность [1]. Пероральная форма введения противотуберкулезных препаратов

получила широкое распространение, однако она не желательна для пациентов, испытывающих проблемы с глотанием, страдающих расстройствами ЖКТ, имеющих нарушения функции печени и страдающих почечной недостаточностью и др. Внедрение новых форм препаратов, обеспечивающих локальную доставку непосредственно к очагу инфекции, минимизируя воздействие на другие органы, и длительный терапевтический эффект, снижающий частоту приема, является актуальной задачей. Такой формой могут стать порошковые ингаляционные системы на основе биоразлагающихся полимерных микрочастиц.

### Аналитическая часть

Использование полимерных систем доставки лекарств в качестве сухих порошковых ингаляционных форм предполагает более прямое и эффективное лечение туберкулеза путем доставки препарата непосредственно к очагам заражения. Варьируя состав и физико-химические свойства полимерных микрочастиц-носителей АФИ позволяет контролировать скорость высвобождения лекарств внутри инфицированных туберкулезом макрофагов, повышая эффективность противотуберкулезного лечения и уменьшая побочные эффекты [2].

Среди полимерных систем наночастицы ПМГК являются наиболее широко изученными носителями лекарственных средств для ингаляционных

медицинских препаратов. ПМГК микрочастицы характеризуются высокой биосовместимостью, их скорость биодegradации может варьироваться в широких пределах (продолжительное действие), а поверхность может быть модифицирована для повышения мукоадгезивных свойств. Кроме того, экспериментально доказано, что ПМГК микрочастицы могут быть стабилизированы, что позволяет обеспечить стабильные аэродинамические характеристики порошка при хранении [3]. Поскольку сухие порошковые ингаляционные формы удобны для пациентов, при этом обеспечивают прямую доставку препарата в легкие, в том числе за счет всасывания лекарственного средства в системный кровоток без внесистемного метаболизма в печени, позволяют достигать высоких концентраций в очагах инфекций, в научной литературе наблюдается рост интереса к разработке таких препаратов для лечения туберкулеза.

В качестве биосовместимого и биодegradируемого полимера-носителя в литературе часто рассматривают ПМГК, поскольку он разрешен для применения в медицинских целях, обеспечивает достижение продолжительного эффекта, легко фагоцитируется альвеолярными макрофагами, что важно при лечении туберкулеза. Более того, способность макрофагов фагоцитировать частицы на основе ПМГК облегчает доставку лекарственного средства в другие потенциальные очаги микобактериальной инфекции [4].

Распылительная сушка растворов или эмульсий – перспективный способ получения сухих порошков [5-8]. При отвердевании полимерной матрицы в процессе испарения растворителя большая часть активного вещества оказывается заключенной внутри и небольшое количество – на поверхности.

Высвобождение лекарственного средства из полимерных биодegradируемых микрочастиц состоит из трех основных этапов:

- начальное растворение слабо адсорбированного лекарственного вещества с поверхности частиц;
- гидролиз полимерной матрицы, запускающий процесс биодеструкции);
- диффузия лекарственного вещества из полимерной матрицы одновременно с ее деградацией.

Скорость деградации матрицы ПМГК является ключевым фактором, обеспечивающим длительность высвобождения препарата, а следовательно и продолжительность терапевтического эффекта, поэтому при разработке систем доставки на основе полимерных наночастиц необходимо тщательно исследовать влияние ряда факторов не только на аэродинамические свойства частиц и их стабильность, но и на физико-химические свойства получаемой системы доставки.

В работе [5] были получены распылительной сушкой ПМГК микрочастицы, содержащие рифапентин. Авторами было изучено, как влияло соотношение мономеров молочной и гликолевой

кислот (были рассмотрены соотношения мономеров 50:50, 75:25 и 85:15), а также молекулярная масса полимера (24–240 кДа) на аэродинамические характеристики частиц, проницаемость для альвеолярных макрофагов и токсичность. Было показано, что соотношение мономеров не оказывает значимого влияния на аэродинамические характеристики, однако сильно влияет на захват частиц макрофагами (эффективность проникновения составила 70, 80 и 90 % соответственно).

Цитотоксичность для легких оценивали на клеточных линиях Thp-1 и H549 с оценкой метаболической активности в концентрациях 0,01–1,5 мг/мл в течение 4 дней. Авторы показали, что ни один из составов не привел к снижению жизнеспособности клеток ниже 50%. Был сделан вывод, что ни различные соотношения мономеров, ни молекулярная масса не оказывают существенного влияния на цитотоксические свойства ПМГК, и означает, что полимер не токсичен для респираторно-ассоциированных клеток.

В работе [6] было изучено влияние антиателектатического фактора (легочного сурфактанта, ЛгС) на скорость высвобождения рифапентина из ПМГК микрочастиц. Легочные сурфактанты, обнаружены во всех легких млекопитающих. Они способствуют эффективному протеканию процессов газообмена, а также участвуют в механизмах защиты легких от инфекций, передающихся воздушно-капельным путем. На долю высвобожденного рифапентина влияло рН ЛгС. Экспериментально показано, что ЛгС изменяют поверхностную плотность заряда ПМГК микросфер, адсорбируясь на их поверхности. В результате, небольшое количество рифапентина высвобождалось в жидкости альвеолярной выстилки до их захвата альвеолярными макрофагами, затем рифапентин высвобождается в фагосоме или цитоплазме. Также небольшое количество рифапентина высвобождается в лизосомах альвеолярных макрофагов.

В работе [7] исследовались микрочастицы, полученные распылительной сушкой эмульсии, содержащей в качестве органической фазы растворенные в дихлорметане ПМГК и рифапентин, а в качестве водной – растворы лейцина и аспарагиновой кислоты. Лейцин снижает агрегационную способность частиц, полученных с помощью распылительной сушки, что способствует стабилизации порошков и сохранению аэродинамических характеристик при хранении. В данной работе, авторы исследовали как влияет введение лейцина в состав полимерных микрочастиц на кинетику высвобождения рифапентина и на эффективность захвата частиц альвеолярными макрофагами. Показано, что полученные микрочастицы имели форму, отличную от сферической и лучше захватывались макрофагами (эффективность в *in vitro* эксперименте увеличилась на 7 %), чем частицы, содержащие только ПМГК и рифапентин. Таким образом, авторы подтвердили,

что включение в состав аминокислот, позволяет увеличить эффективность препарата, инкапсулированного в полимерную матрицу-носитель, в легких.

В работе [8] оценивалось влияние плотности и размера микрочастиц ПМГК, содержащих римфацин, на замедление кинетики высвобождения. Показано, что при получении микрочастиц распылительной сушкой, использование в качестве растворителя смеси дихлорметана с этилацетатом позволяет варьировать их плотность, а следовательно, и кинетику высвобождения. Данный эффект более выражен при использовании высокомолекулярного ПМГК. Кроме того, авторы отмечают, что этилацетат относится к низкотоксичным растворителям, а его использования в качестве со-растворителя способствует увеличению выхода продукта при распылительной сушке. Достигнутые фармакокинетические показатели (концентрация препарата в плазме поддерживалась на уровне более 100 нг/мл в течение 96 ч; локальная концентрация препарата в легких более 612 мкг/г в течение 60 ч) позволяют предположить возможность снижения частоты введения за счет введения более высоких концентраций препарата и его замедленного высвобождения.

#### Заключение

Большинство представленных на рынке порошковых ингаляционных препараты имеют короткую продолжительность действия и требуют ежедневного введения нескольких доз. Кроме того, концентрированный раствор препарата, образовавшийся на слизистой оболочке легких, может вызвать раздражение ткани и побочные эффекты, такие как кашель и бронхоспазм. Инкапсуляции препаратов в полимерную биоразлагаемую матрицу позволяет снизить риск побочных эффектов и снизить частоту введения.

Приведенные примеры показывают, что использование ПМГК микрочастиц и композитов на основе ПМГК в качестве матриц-носителей противотуберкулезных препаратов позволяет обеспечить прямую доставку к очагам инфекции при ингаляторном введении, эффективный захват благодаря малым размерам альвеолярными макрофагами и пролонгированное высвобождение. Таким образом, порошковые ингаляторные формы могут стать новым эффективным средством при лечении туберкулеза.

*Анализ выполнен при финансовой поддержке  
Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации в рамках государственного  
задания (проект FSSM-2022-0004).*

#### Список литературы

1. Эргешов А. Э. Туберкулез в Российской Федерации: ситуация, проблемы и перспективы. Вестник РАМН. – 2018. – Т.73. – №5. – С. 330–337.
2. Margarida S. Miranda, Márcia T. Rodrigues, Rui M.A. Domingues, Egídio Torrado, Rui L. Reis, Jorge Pedrosa, Manuela E. Gomes, Exploring inhalable polymeric dry powders for anti-tuberculosis drug delivery, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 93, 2018, Pages 1090-1103 (<https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.09.004>).
3. Shadabul Haque, Colin W. Pouton, Michelle P. McIntosh, David B Ascher, David W Keizer, Michael R. Whittaker, Lisa M. Kaminskas, The impact of size and charge on the pulmonary pharmacokinetics and immunological response of the lungs to PLGA nanoparticles after intratracheal administration to rats, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, Volume 30, 2020 (<https://doi.org/10.1016/j.nano.2020.102291>).
4. Sharma R., Saxena D., Dwivedi A., Misra A. Inhalable microparticles containing drug combinations to target alveolar macrophages for treatment of pulmonary tuberculosis. *Pharm. Res.*, 18 (2001), pp. 1405-1410 (<https://doi.org/10.1016/j.ejps.2016.03.024>).
5. Thaigarajan Parumasivam, Sharon S.Y. Leung, Diana Huynh Quan, Jamie A. Triccas, Warwick J. Britton, Hak-Kim Chan, Rifapentine-loaded PLGA microparticles for tuberculosis inhaled therapy: Preparation and in vitro aerosol characterization, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, Volume 88, 2016, Pages 1-11 (<https://doi.org/10.1016/j.ejps.2016.03.024>).
6. Keishiro Tomoda, Sayaka Kojima, Megumi Kajimoto, Daisuke Watanabe, Takehisa Nakajima, Kimiko Makino, Effects of pulmonary surfactant system on rifampicin release from rifampicin-loaded PLGA microspheres, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Volume 45, Issue 1, 2005, Pages 1-6 (<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.06.014>).
7. Issei Takeuchi, Yoshihiro Taniguchi, Yuki Tamura, Kazuhiro Ochiai, Kimiko Makino, Effects of l-leucine on PLGA microparticles for pulmonary administration prepared using spray drying: Fine particle fraction and phagocytotic ratio of alveolar macrophages, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 537, 2018, Pages 411-417 (<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.047>).
8. M.A. Darbandi, M. Zandkarimi, Inhalable sustained release rifampicin microparticles: preparation and evaluation of in vitro and in vivo deposition, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, Volume 22, Issue 2, 2012, Pages 175-179 ([https://doi.org/10.1016/S1773-2247\(12\)50023-7](https://doi.org/10.1016/S1773-2247(12)50023-7)).

УДК 621.793.02

Бардина О.И., Коротких И.С., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Абрашов А.А.

## РАСТВОР ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ АДГЕЗИОННОГО ШЕРОХОВАТОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТОКОПРОВОДЯЩЕГО РИСУНКА ПЕРЕД ПРЕССОВАНИЕМ ВНУТРЕННИХ СЛОЕВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Бардина Ольга Игоревна – ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; почта bardinaoi@yandex.ru.

Коротких Игорь Сергеевич – магистрант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Григорян Неля Сетраковна – к.х.н., доцент, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Аснис Наум Аронович – к.т.н., ведущий инженер кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Абрашов Алексей Александрович - к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

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

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

*Обеспечение высокой прочности сцепления медной поверхности с полимерными материалами (например, препрег, фоторезист, паяльная маска) является одним из важнейших требований в производстве печатных плат. Современные процессы подготовки поверхности медных токопроводящих дорожек перед прессованием внутренних слоев многослойных печатных плат основаны на формировании шероховатого металлоорганического слоя, который способствует увеличению прочности сцепления меди к смоле не только за счет развитого микрорельефа поверхности, но и образования химических связей с препрегом. Настоящая работа посвящена исследованию влияния органических добавок на качество формирующихся покрытий.*

*Ключевые слова: многослойные печатные платы, подготовка медной поверхности, микротравление, адгезионный слой, металлоорганический слой.*

## SOLUTION FOR FORMING ADHESIVE ROUGH LAYER ON THE SURFACE OF CONDUCTIVE PATTERN BEFORE PRESSING INTERNAL LAYERS OF MULTILAYER PRINTED CIRCUIT BOARDS

Bardina O.I., Korotkih I.S., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Abrashov A.A.

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

*Ensuring high adhesion strength of the copper surface with polymer materials (for example, prepreg, photoresist, soldering mask) is one of the most important requirements in the production of printed circuit boards. Modern processes of surface preparation of copper conductive tracks before pressing the inner layers of multilayer printed circuit boards are based on the formation of a rough metal-organic layer, which increases the adhesion strength of copper to resin not only due to the developed microrelief of the surface, but also the formation of chemical bonds with the prepreg. This work is devoted to the study of the effect of organic additives on the quality of the coatings being formed.*

*Key words: multilayer printed circuit boards, copper surface preparation, microetching, adhesive layer, metal-organic layer.*

### Введение

Одной из самых ответственных стадий для таких процессов как прессование внутренних слоев многослойных печатных плат (МПП), нанесение фоторезиста, паяльной маски и финишных металлических покрытий является создание требуемой шероховатости на поверхности меди.

Стандартный процесс (ГОСТ 23661-79) создания шероховатого адгезионного слоя на медной поверхности токопроводящего рисунка (ТПР) перед процессом прессования внутренних слоев МПП, заключающийся в формировании оксидного слоя на поверхности меди, непригоден для использования в современных производствах печатных плат (ПП) из-за следующих недостатков: наличия эффекта «розовых» колец, низкая термостойкость (снижение адгезии на 30 – 60% при термоударе 260 °С, 10 с) [1,2].

С целью повышения прочности сцепления внутренних слоев МПП на медной поверхности ТПР формируют адгезионный слой с развитым микрорельефом толщиной 1,5 мкм и тонким металлоорганическим слоем на поверхности толщиной 200-300 Å, который обеспечивает сцепление слоев не

только за счет увеличения площади поверхности контакта, но и за счет химических связей с молекулами препрега [3].

Следует отметить, что в ряде случаев развитость адгезионного слоя не должна быть слишком большой. С совершенствованием электронной техники (5G) все более повышается частота проходящего электрического тока, и, поскольку СВЧ сигналы распространяются преимущественно по поверхности проводника, требуется адгезионный слой с невысокими значениями параметров шероховатости (с целью снижения сопротивления прохождению высокочастотного сигнала) без снижения адгезии.

Отечественных технологий создания адгезионного металлоорганического слоя с регулируемыми параметрами не существует. Производители печатных плат в РФ вынуждены использовать импортные технологии, что затруднительно в условиях санкций.

С учетом вышеизложенного разработка процесса формирования микрорельефа с регулируемыми параметрами шероховатости и, при необходимости, формирования на нем тонкого металлоорганического

слоя является весьма актуальной научно-технической задачей.

В настоящей работе исследовано влияние органических добавок на качество формирующегося адгезионного слоя (сплошность, цветовые характеристики, осыпаемость, коррозионную стойкость).

#### Экспериментальная часть

В качестве объекта сравнения был выбран раствор для формирования металлоорганического слоя BondFilm Solution, разработанный немецкой компанией Atotech.

В качестве образцов для нанесения металлоорганического слоя использовались пластины фольгированного диэлектрика FR4, который представляет собой композиционный материал, состоящий из стекловолокна и эпоксидной смолы. Выбор данного материала в качестве образцов обусловлен его широким применением в производстве ПП.

Подготовка образцов включала стадии щелочной очистки и активации. Процесс модификации поверхности с целью формирования металлоорганического слоя с требуемой шероховатостью осуществлялся обработкой поверхности в течение 60-90 секунд в модифицирующем растворе при температуре 30-40°C.

Оценка качества сформированного адгезионного слоя проводилась на основании данных по осыпаемости, коррозионной стойкости, цветовым характеристикам и сплошности покрытий.

Осыпаемость металлоорганического адгезионного покрытия определялась с помощью скотч - теста. В соответствии со стандартом ASTM D3359 использовалась адгезивная лента. На образцы накатывающими движениями (при одинаковом усилии) валиком наклеивалась лента и через 2-3 минуты отрывалась под углом 90° относительно к поверхности исследуемого образца. Относительное количество оставшегося на адгезионной ленте покрытия определяли с помощью спектрометра EDX-7000 (Shimadzu, Япония) методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Осыпаемость слоя оценивалась по отношению интенсивности сигнала меди, оставшейся на адгезионной ленте с аналогичным показателем для зарубежного аналога в соответствии с формулой (1).

$$v = \frac{I_i}{I_o} \quad (1)$$

где  $I_i$  – интенсивность сигнала меди на адгезионной ленте после отрыва от исследуемого образца,

Таблица 1. Зависимость характеристик адгезионного слоя от концентрации органической добавки  $D_1$

Критерий оценки	Концентрация $D_1$ , г/л										Прототип
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Отклонение цветовых характеристик	21,6	14,8	9,0	1,7	0,8	2,5	2,9	6,4	9,9	10,2	0
КС, с	1	2	3	3	4	4	4	3	2	2	4
Осыпаемость $v$	1,18*	2,94*	2,14*	1,49*	1,25*	1,00	0,69	0,28*	0,28*	0,27*	1

\* Нарушение сплошности покрытия

Состав раствора, г/л:  $H_2SO_4$  91;  $H_2O_2$  15;  $Cl^-$  8 мг/л;  $D_2$  4

$I_o$  – интенсивность сигнала меди на адгезионной ленте после отрыва от образца, обработанного по зарубежной технологии.

Для оценки коррозионной стойкости металлоорганического слоя использовался раствор, содержащий 5 масс.% серной кислоты (94 %) и 5 масс.% перекиси водорода (37 %). Раствор каплями наносился на поверхность образца, затем фиксировалось время (в секундах) до изменения цвета покрытия с коричневого до розового. Коррозионный тест проводился по три раза для каждого образца, затем рассчитывалось среднее арифметическое значение для времени растворения металлоорганического покрытия.

Цветовые характеристики сформированных на поверхности медной фольги металлоорганических пленок сравнивались с характеристиками зарубежного аналога с помощью портативного спектрофотометра X-Rite серии Ci60 по методике CIELAB. Согласно данному методу, каждому цвету присваиваются три числовых значения (L, a, b), которые определяют расположение исследуемого цвета в трехмерной координатной системе. Таким образом возможно сравнить два цвета (исключая при этом фактор субъективности цветовосприятия человеческого глаза), сопоставив описывающие их числовые значения. Поскольку в ряде случаев цвет может косвенно свидетельствовать о качестве полученных покрытий, были определены показатели отклонения цветовых характеристик ( $\Delta E$ ) сформированных металлоорганических пленок от значений аналогичных характеристик для покрытий, полученных по зарубежной технологии.

Сплошность металлоорганического покрытия оценивалась визуально.

В качестве объекта исследования был выбран раствор, содержащий (г/л):  $H_2SO_4$  91;  $H_2O_2$  15;  $Cl^-$  8 мг/л, требующий подбора оптимального содержания органических добавок для формирования адгезионного шероховатого слоя с необходимыми функциональными характеристиками. На основании предварительных исследований в качестве органических добавок были выбраны: азотсодержащее гетероциклическое соединение (далее  $D_1$ ) и соединение из класса органических полимеров этиленгликоля (далее  $D_2$ ).

Было исследовано влияние концентрации  $D_1$  (табл. 1) и  $D_2$  (табл. 2) на качество формирующегося металлоорганического слоя.

Таблица 2. Зависимость характеристик адгезионного слоя от концентрации органической добавки Д<sub>2</sub>

Критерий оценки	Концентрация Д <sub>2</sub> , г/л										Прототип
	1*	2*	3	4	5	6	7	8	9	10	
Отклонение цветовых характеристик	4,8	3,5	2,7	2,5	2,5	2,4	2,4	2,9	2,9	2,9	0
КС, с	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Осыпаемость v	1,49	2,40	1,05	1,00	1,00	1,02	1,04	2,07	2,24	2,13	1

\* Наличие разводов на покрытии

Состав раствора, г/л: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 91; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15; Cl<sup>-</sup> 8 мг/л; Д<sub>1</sub> 6

Определены оптимальные диапазоны концентраций органических добавок Д<sub>1</sub> (6-7 г/л) и Д<sub>2</sub> (3-7 г/л), позволяющие формировать сплошной адгезионный слой, не уступающий по функциональным характеристикам (коррозионной стойкости и осыпаемости) зарубежному аналогу.

### Заключение

Установлено, что сплошные покрытия, не уступающие зарубежному аналогу по коррозионной стойкости ( $\tau$  4 с) и осыпаемости ( $v \leq 1$ ) формируются в растворах, содержащих (г/л): H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 91; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15; Cl<sup>-</sup> 8 мг/л; Д<sub>1</sub> 6-7; Д<sub>2</sub> 3-7. При этом, показатели цветовых характеристик имеют незначительное отклонение от зарубежного аналога ( $\Delta E$  2,4-2,9).

«Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства науки и высшего

образования Российской Федерации в рамках проекта FSSM-2022-0006»

### Список литературы

1. Лейтес И. Адгезионная подготовка поверхности в технологии печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2015. №1. С. 26-29.
2. Терешкин В., Григорьева Л. Повышение адгезии слоев многослойных печатных плат путем модификации поверхности с органометаллическим покрытием // Технологии в электронной промышленности. 2011. №3. С. 36-39.
3. Nothdurft P., Riess G., Kern W. Copper/Epoxy Joints in Printed Circuit Boards: Manufacturing and Interfacial Failure Mechanisms // Materials. 2019. 12 (3), 18 p.

УДК 621.357.7

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Савицкая С.А., Коротких И.С.

## КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ МИКРОТРАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ПЕРЕД МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ

Алешина Венера Халитовна – ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; почта aleshina.v.k@muctr.ru;

Григорян Неля Сетраковна – к.х.н., профессор, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Аснис Наум Аронович – к.т.н., ведущий инженер кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; Савицкая Сирануш Артуровна – соискатель ученой степени кандидата наук кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Коротких Игорь Сергеевич – студент 1-го курса магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

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

*Настоящая работа посвящена изучению стадии микротравления поверхности печатной платы в процессе химического меднения. Химическая металлизация отверстий является одной из определяющих качество конечного металлического покрытия стадий и требует высокотехнологичных растворов и оборудования. Настоящее исследование посвящено разработке конкурентоспособного отечественного раствора микротравления фольгированного диэлектрика.*

*Ключевые слова: печатные платы, химическое меднение, подготовка поверхности, микротравление.*

### COMPOSITION FOR MICROETCHING THE SURFACE OF HOLES OF PRINTED CIRCUIT BOARDS BEFORE METALIZATION

Aleshina V.Kh., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Savitskaya S.A., Korotkikh I.S.

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

*This work is devoted to the study of the stage of microetching of the printed circuit board surface in the process of chemical copper plating. Chemical plating of holes is one of the stages that determine the quality of the final metal coating and requires high-tech solutions and equipment. The present study is devoted to the development of a competitive domestic solution for microetching of a foil dielectric.*

*Key words: printed circuit boards, chemical copper plating, surface preparation, microetching.*

#### Введение

Высокие темпы развития электроники требуют улучшения технического уровня печатных плат (ПП). Связанное с этими факторами увеличение плотности монтажа изделий требует повышения класса точности ПП, т.е. снижения диаметра отверстий и аспектного соотношения – отношения диаметра отверстия к толщине печатной платы [1, 2].

Создание прочного электрического соединения между слоями ПП и токопроводящим рисунком (ТПР) на поверхности диэлектрика является ответственной частью процесса изготовления ПП, который включает в себя стадию химической металлизации [1].

Качество химических медных покрытий во многом предопределяет качество последующих слоёв и в конечном итоге, определяет технический уровень и надёжность производимых ПП. Качество химически осаждённого подслоя меди во многом зависит от технологии подготовки поверхности диэлектрика. Процесс металлизации диэлектрика и отверстий печатных плат включает в себя следующие основные стадии:

1. Подготовка поверхности: очистка-кондиционирование, микротравление и активация поверхности диэлектрика.

2. Создание токопроводящего слоя, толщина которого составляет от 0,3 до 1 мкм, химическим методом.

3. Гальваническое наращивание основного слоя меди толщиной до 25-30 мкм [2].

Наиболее распространённым материалом для основы печатных плат является фольгированный стеклотекстолит FR-4. Это диэлектрик, представляющий собой эпоксидную смолу, армированный стекловолокном. Толщина диэлектрика варьируется от 0,5 до 3,0 мм. Одними из главных преимуществ данного материала являются высокая устойчивость к воздействию неблагоприятных условий и хорошие диэлектрические свойства.

Отечественные стандартные растворы (ГОСТ 23770-79) для процесса химического меднения ПП относятся к 70-м гг и не удовлетворяют современным требованиям по технологическим характеристикам и свойствам получаемых покрытий, таким как стабильность, ресурс, прочность сцепления химического медного покрытия с основой. Более поздние отечественные разработки [3] также не нашли практического применения, поскольку уступают импортным аналогам по перечисленным параметрам и технологичности. Отечественные производители печатных плат используют для стадий подготовки отверстий печатных плат композиции



немецких, шведских, итальянских и др. производителей.

Недостатками применения импортных продуктов являются их высокая стоимость, необходимость складского резерва из-за возможных перебоев с поставками, а также риски прекращения поставок в условиях введения санкций.

Данная работа выполняется в рамках НИР по импортозамещению в производстве ПП и посвящена разработке растворов для технологии химической металлизации отверстий печатных плат, в т.ч. раствора микротравления.

### Основная часть

Химическая очистка поверхности диэлектрика состоит из трёх основных операций:

1. Обработка поверхности заготовок в растворе очистителя-кондиционера для удаления следов загрязнений органического происхождения.

2. Обработка в растворе микротравления для создания развитого микрорельефа с целью улучшения адгезии последующего слоя химической меди и удаления оксидных плёнок.

3. Обработка в растворе активатора для создания каталитически активного слоя, необходимого для дальнейшей стадии металлизации [1].

Для микротравления чаще всего используют растворы, содержащие серную кислоту и персульфаты (K, Na или NH<sub>3</sub>) или растворы на основе серной кислоты и перекиси водорода. Персульфатные растворы травления получили наиболее широкое применение из-за простоты приготовления и применения. При обработке персульфатными растворами обрабатываемая поверхность приобретает развитый микрорельеф.

Классический раствор микротравления согласно ГОСТ 23770-79 содержит (г/л): 10-20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ρ = 1,84 г/см<sup>3</sup>) и 100-200 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Продолжительность обработки поверхности не должно превышать 30 с при температуре 18-25°C. Данный раствор, являясь сильным микротравителем, позволяет получить развитую микрошероховатую поверхность меди, с которой химическое медное покрытие будет иметь хорошее сцепление. Важным недостатком данного раствора является то, что он нестабилен и по мере старения ванны скорость травления значительно снижается. Вторым существенным недостатком раствора является наличие иона аммония, который является комплексообразователем. Образуя труднорастворимые соединения, значительно осложняет обработку сточных вод как физически, так и экономически [3]. Данная проблема решается использованием щелочных персульфатных растворов (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

В качестве базового состава раствора микротравления для подготовки поверхности фольгированного диэлектрика перед металлизацией с учетом литературных сведений был выбран раствор, содержащий персульфат калия или натрия, серная кислота и ионы меди.

Согласно техническому заданию и полученным нами экспериментально характеристикам зарубежного аналога, скорость травления должна находиться в диапазоне 0,4-0,8 мкм/мин. Скорость травления определяли гравиметрическим методом. Образцы фольгированного диэлектрика, предварительно прошедшие обработку в очистителе-кондиционере, высушивали и взвешивали на аналитических весах. Затем проводили травление поверхности в исследуемых растворах в течение 60 с, вновь высушивали и взвешивали образцы. Скорость травления (мкм/мин) рассчитывали по формуле (1).

$$v_{\text{трав}} = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{\rho \cdot S} \quad (1)$$

где  $\Delta m = (m_1 - m_2)$  – разность масс до и после травления поверхности образцов, г;

$\rho$  – плотность меди, г/см<sup>3</sup>;

$S$  – поверхность образца, см<sup>2</sup>.

Шероховатость поверхности после травления с применением персульфата натрия и калия сопоставима, однако, в качестве компонента разрабатываемого раствора был выбран персульфат натрия, как наиболее экономически выгодный, поскольку его стоимость примерно в два раза меньше.

Было исследовано влияние концентрации персульфата натрия на скорость травления меди при содержании в растворе серной кислоты 35 г/л (рис. 1).

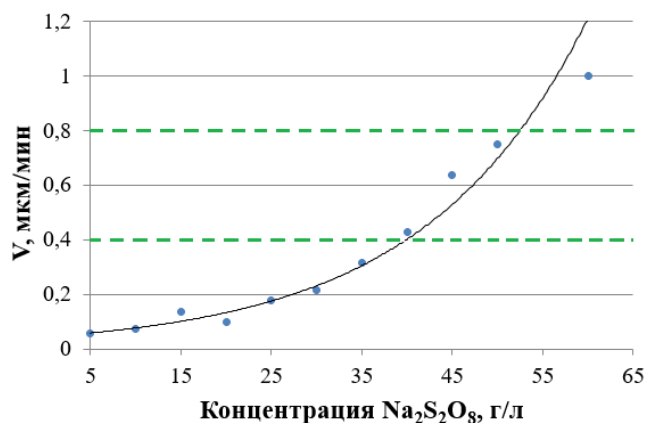


Рис. 1. Зависимость скорости травления меди от концентрации Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Состав раствора (г/л): 35 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,5 Cu<sup>2+</sup>. t = 35°C

С учётом полученной зависимости можно сделать вывод о том, что с увеличением концентрации окислителя в растворе микротравления скорость травления возрастает. Учитывая допустимую скорость травления (область, выделенная на графике) интервал рабочих концентраций персульфат натрия составляет 35-60 г/л при содержании в растворе микротравителя 35 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,5 Cu<sup>2+</sup> (в виде пятиводного сульфата меди).

Следует отметить, что во время межоперационных пауз (перенос в ванну промывки и

т.д.) наблюдалось окисление активированной поверхности образцов. С целью предотвращения данного явления был исследован ряд ингибиторов коррозии: бензотриазол (БТА), толилтриазол (ТЛТ), Korantin BH Solid (2-бутин-1,4-диол), PBTC (2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота) и Activaе Cl OA (смесь аминов и их производных). Было исследовано влияние природы ингибиторов коррозии при их концентрации в растворе 0,05 г/л на показатель шероховатости  $R_a$  поверхности (рис. 2). Для измерения шероховатости поверхности использовали метод контактного сканирования с помощью профилографа Mitutoyo MT178-601.

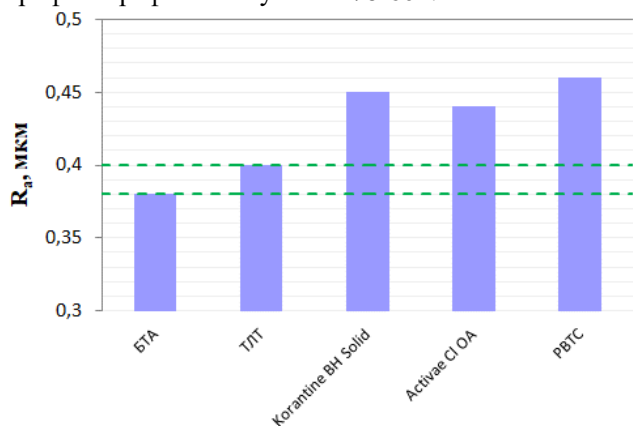


Рис. 2. Показатели шероховатости  $R_a$  поверхности после травления в растворах, содержащие различные ингибиторы. Состав раствора (г/л): 35  $H_2SO_4$ ; 48  $Na_2S_2O_8$ ; 0,5  $Cu^{2+}$ .

Параметры процесса:  $\tau = 2$  мин,  $t = 35^\circ C$

Из заранее проведенных исследований было показано, что оптимальным параметром шероховатости  $R_a$  после стадии микроотравления является 0,38-0,40 мкм. Из полученных результатов видно, что наиболее подходящими ингибиторами для решения поставленной задачи являются: бензотриазол ( $R_a = 0,38$  мкм) и толилтриазол ( $R_a = 0,40$  мкм), при использовании которых в составе раствора микроотравления шероховатость медной поверхности находится в допустимом интервале при определенном режиме обработки.

Исследована зависимость скорости травления меди от концентрации БТА и ТЛТ в растворе микроотравления (рис. 3).

Полученные результаты позволяют определить подходящие ингибиторы и диапазон рабочих концентраций ингибиторов: БТА 0,05-0,07 г/л, ТЛТ 0,05-0,07 г/л. Вне выбранных интервалов показатели шероховатости и скорость травления меди не удовлетворяют предъявляемым требованиям.

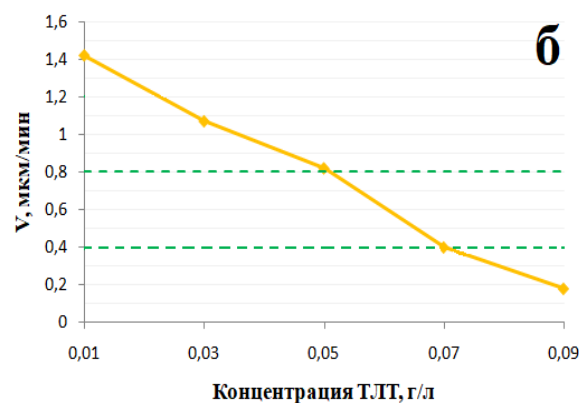
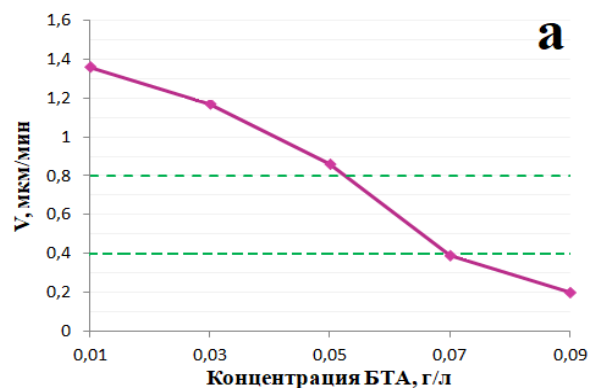


Рис. 3. Зависимость скорости травления меди от концентрации ингибитора в растворе микроотравления:

а – БТА; б – ТЛТ. Состав раствора (г/л): 35  $H_2SO_4$ ; 48  $Na_2S_2O_8$ ; 0,5  $Cu^{2+}$ .  $t = 35^\circ C$

### Заключение

Раствор микроотравления перед химическим меднением, содержащий (г/л): 35  $H_2SO_4$ ; 35-60  $Na_2S_2O_8$ ; 2,0  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ; 0,05-0,07 бензотриазол или толилтриазол, позволяющий при  $t = 20-35^\circ C$ ;  $\tau = 2$  мин стравливать поверхность со скоростью, не превышающей  $0,4 \leq V \leq 0,8$  мкм/мин.

«Публикация создана при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSSM-2022-0006».

### Список литературы

1. Брусницына Л.Ф., Степановских Е.И. Технология изготовления печатных плат. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. 200 с.
2. Смертина Т. Подготовка поверхности меди. Механическая или химическая? // Технологии в электронной промышленности, 2005. № 3. С. 26-31.
3. ГОСТ 23770-79. Платы печатные. Типовые технологические процессы химической и гальванической металлизации. М., 1995. 35 с. (Издательство стандартов).

УДК 004.942

Амельченко А.И., Кузовлев С.А., Лебедев И.В., Абрамов А.А.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНОГО ПОДХОДА

Амельченко Ангелина Ивановна – студент бакалавриата 2-го года обучения кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, 210053@muctr.ru;

Кузовлев Семён Александрович - студент бакалавриата 2-го года обучения кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, 210709@muctr.ru;

Лебедев Игорь Витальевич – к.т.н., н.с., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, lebedev.i.v@muctr.ru;

Абрамов Андрей Александрович – аспирант 1-го года обучения кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, abramov.a.a@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, ул. Героев Панфиловцев, 20.

*Исследование растворения твердых лекарственных форм является необходимой задачей при разработке новых лекарственных препаратов. Изучение процесса растворения и высвобождения вещества требует большого количества экспериментальных данных. В целях сокращения многократных экспериментов по растворению различных составов веществ была разработана компьютерная модель кинетики растворения твердых лекарственных форм с применением клеточно-автоматного подхода. Программа написана на языке Python. С целью подбора константы растворения было оптимизировано уравнение растворения при помощи метода Пауэлла. В качестве критерия оптимальности использовалась минимизация ошибки.*

*Ключевые слова: клеточный автомат, компьютерное моделирование, растворение лекарственных форм.*

## MODELING THE DISSOLUTION OF A SOLID DOSAGE FORM USING A CELLULAR AUTOMATON APPROACH

Amelchenko A.I., Kuzovlev S.A., Lebedev I.V., Abramov A.A.

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

*The study of the dissolution of solid dosage forms is a necessary task in the development of new drugs. Studying the process of dissolution and release of a substance requires a large amount of experimental data. In order to reduce multiple experiments on the dissolution of various compositions of substances, a computer model of the kinetics of dissolution of solid dosage forms using a cellular automaton approach was developed. The program is written in Python. In order to select the dissolution constant, the equation was optimized using the Powell method. Error minimization was used as an optimality criterion.*

*Keywords: cellular automaton, computer modeling, dissolution of dosage forms.*

### Введение

Растворение твёрдых тел – диффузионнокинетический процесс, идущий с убылью свободной энергии при соприкосновении растворяемого вещества с растворителем. Эффективность растворения твердых лекарственных форм во многом зависит от скорости растворения лекарственного вещества. Разработка новых форм с требуемой скоростью растворения связана с необходимостью проведения большого количества экспериментальных исследований и, как следствие, с большими трудо- и энергозатратами [1]. Поэтому при разработке новых лекарственных форм, обладающих определенной структурой и определенными физико-химическими свойствами, важную роль играет разработка математических и компьютерных моделей и их реализация с использованием высокопроизводительных параллельных вычислений. Такие модели дают возможность прогнозировать целевые свойства лекарственных форм, что позволяет резко сократить объем требуемых экспериментальных исследований. Современный уровень развития вычислительных мощностей позволяет проводить математическое моделирование

процессов на различных уровнях: нано-, микро- и мезоуровне. Математическое и компьютерное моделирование дает возможность определить область поиска для разрабатываемых лекарственных форм, что значительно ускоряет и удешевляет сам процесс разработки [2].

Моделирование процесса растворения с помощью клеточных автоматов получило широкое распространение. Клеточный автомат (КА) – это подход к моделированию, суть которого заключается в разбиении исследуемой системы на набор клеток, образующих некоторую периодическую решетку с заданными правилами перехода. Правила перехода определяют состояние каждой клетки в следующий момент времени в зависимости от состояния самой клетки и состояния ее соседей. Клеточный автомат является уникальным математическим объектом вследствие того, что позволяет описать глобальное поведение системы в терминах взаимодействия простейших составляющих однородных элементов при использовании простого набора правил [3]. Таким образом, моделирование с помощью КА подхода позволяет описывать систему без необходимости использования сложных

математических вычислений. Кроме того, специфика КА-подхода позволяет реализовывать его в виде компьютерной модели с использованием высокопроизводительных параллельных вычислений, что позволяет увеличить размеры моделируемой системы и существенно ускорить расчеты. В данной работе разработана математическая модель растворения твердой лекарственной формы и проведена проверка адекватности модели на примере растворения аскорбиновой кислоты в водной среде.

### Моделирование

Для исследования работы предлагаемой математической модели были использованы экспериментальные данные по растворению аскорбиновой кислоты из работы [4], которые представлены на рисунке 1.

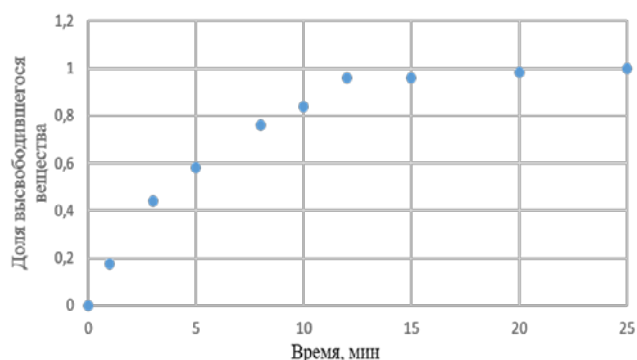


Рис. 1 Высвобождение активного агента (аскорбиновой кислоты) с течением времени

По представленному графику можно заметить, что в течение 10 минут растворяется 85% полученной лекарственной формы, далее, в течение следующих 5 минут растворяется оставшаяся аскорбиновая кислота, после чего доля высвободившегося вещества не изменяется, что свидетельствует о полном высвобождении аскорбиновой кислоты.

Изменение массы твердого вещества в процессе перехода в растворенное состояние описывается следующим уравнением [1]:

$$\frac{dM}{d\tau} = -k(C^* - C), \quad (1)$$

где  $C^*$  - концентрация насыщенного раствора,

$C$  - текущая концентрация активного вещества в среде,

$k$  - константа растворения.

Величины  $C^*$  и  $C$  являются известными в каждый момент времени. Константа растворения  $k$  зависит от физико-химических свойств лекарственной формы и оказывает прямое влияние на форму кривой растворения. При этом, именно ее определение зачастую является затруднительным, поэтому в рамках работы постоянная растворения подбиралась с помощью метода Пауэлла.

Оптимизация методом Пауэлла основана на последовательном применении процедуры оценивания с использованием квадратичной аппроксимации. Схему алгоритма аппроксимации можно описать следующим образом. Пусть  $x_1$  –

начальная точка,  $\Delta x$  – выбранная величина шага по оси  $X$ .

1. Вычисляется точка  $x_2 = x_1 + \Delta x$ , а также значения функции  $F(x_1)$  и  $F(x_2)$ ;

2. Если  $F(x_1) > F(x_2)$ , то  $x_3 = x_1 + 2\Delta x$ , в противном случае  $x_3 = x_1 - \Delta x$ ;

3. Вычисляется  $F(x_3)$ , выбирается  $F_{min} = \min\{F_1; F_2; F_3\}$  и находится  $x_{min}$  – точка, соответствующая  $F_{min}$ ;

4. По трем точкам  $x_1, x_2, x_3$  вычисляется  $\bar{x}$ , используя формулу оценивания квадратичной аппроксимации:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2}{2} - \frac{a_1}{2a_2} \quad (2)$$

5. Выполняется проверка на окончание поиска  $F_{min} - f(\bar{x}) \leq \varepsilon$  и  $x_{min} - \bar{x} \leq \varepsilon$ . При выполнении обоих условий поиск заканчивается. В противном случае переходят к шагу 6.

6. Выбирается «наилучшая» точка ( $x_{min}$  или  $\bar{x}$ ) и две точки по обе стороны от нее, после чего возвращаются к шагу 3.

Результаты оптимизации константы растворения представлены на рисунке 2.

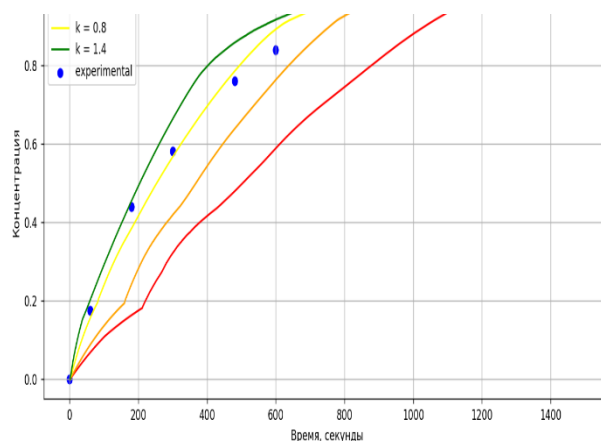


Рис. 2 результат оптимизации константы растворимости

Было установлено, что константа растворения  $k$  равная 0,8 обеспечивает минимальную относительную ошибку, которая составила 3,08 %.

Полученная константа растворения использовалась при компьютерном моделировании растворения аскорбиновой кислоты с использованием разработанной клеточно-автоматной модели.

Разработанная модель имеет следующие допущения:

1) система представляет собой совокупность одинаковых квадратных клеток;

2) система имеет открытые границы, вещество удаляется из граничных клеток на каждой итерации;

3) каждая клетка имеет три характеристики: тип вещества, количество вещества и состояние (твердое, жидкость);

4) расчет процессов ведется итеративно (на каждой итерации процессы растворения и диффузии вещества происходят в один промежуток времени);

5) каждая клетка имеет восемь соседних клеток – рассматривается двумерное пространство.

В качестве входных параметров модель принимает размеры поля, размер лекарственной формы, постоянные растворения и диффузии. В качестве выходного параметра выступает кривая растворения.

Каждая клетка лекарственной формы обладает такой характеристикой, как «количество частиц активного вещества», которая характеризуется каким-либо условным числом  $N$ . Каждый шаг по времени происходит обмен активным веществом между клетками согласно следующим законам.

Если обмен происходит между клеткой твердой лекарственной формы и растворителя, то твердая клетка отдает за единицу времени  $n$  частиц активного вещества в соседнюю клетку с растворителем (средой):

$$n = k * (C_{ка}^* - C_{ка}) \quad (3)$$

где  $C_{ка}$  – кол-во частиц активного вещества в клетке среды в данный момент,

$C_{ка}^*$  – максимальное количество частиц активного вещества, которое там вообще может быть,

$k$  – константа растворения.

Если обмен происходит между клетками растворителя, то клетка, у которого активного вещества больше, отдает  $n$  частиц в соседнюю клетку растворителя:

$$n = d * (C_{ка}^* - C_{ка}) \quad (4)$$

где вместо  $k$  здесь  $d$  – коэффициент диффузии.

Формула аналогична предыдущей.

Твердой считается та клетка, внутри которой больше, чем  $N/2$  активного вещества. Как только его становится меньше, то считается, что в этом месте произошло растворение. Значение  $N$  является условным, однако рассчитывается из реального объема активного вещества в лекарственной форме.

Расчет прекращается, когда на поле не останется ни одной твердой клетки – считается, что произошло полное растворение.

Данная модель была использована при проведении вычислительных экспериментов по расчету растворимости аскорбиновой кислоты в водной среде. Постоянная диффузии является известной экспериментальной величиной, а константа растворения была получена ранее с помощью метода оптимизации Пауэлла, описанного выше.

В результате проведения вычислительных экспериментов была получена кривая высвобождения, представленная на рисунке 3.

Среднее отклонение расчетных концентраций от экспериментальных не превышает 3,08 %, что говорит о корректной работе модели.

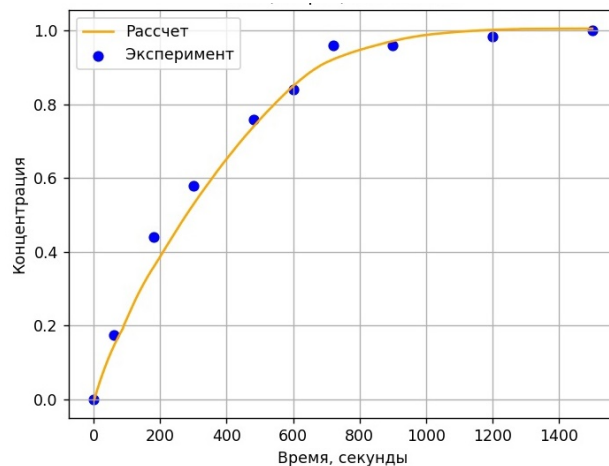


Рис. 3 Кривая высвобождения активного агента (аскорбиновой кислоты) с течением времени.

### Заключение

В ходе данной работы была исследована растворимость твёрдых лекарственных форм. По показателям экспериментальных данных при помощи методов оптимизации была найдена константа растворения  $k$ , равная 0,8.

Была разработана компьютерная клеточно-автоматная модель растворения твердой лекарственной формы. Ранее найденная константа растворения  $k$  была использована при проведении вычислительных экспериментов по растворению аскорбиновой кислоты в водной среде. Отклонение расчетных концентраций активного вещества от экспериментальных не превышают 3,08 %, что говорит о корректной работе модели. Предложенная модель может быть использована в дальнейшем при разработке новых твердых лекарственных форм с заданными параметрами растворения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2022-0004

### Список литературы

1. Иванов, С. И., И. А. Типцова, А. В. Матасов, Е. А. Сеница, М. Г. Гордиенко, Н. В. Меньшутина. Программный комплекс для моделирования кинетики растворения лекарственных средств // Программные продукты и системы 2016 Т.114, №2, С.166-171.
2. Siepmann J., Siepmann F. Mathematical modeling of drug release from lipid dosage forms // International Journal of Pharmaceutics. 2011. Vol. 418, № 1. P. 42–53.
3. Johannes Laaksonen T. et al. Cellular automata model for drug release from binary matrix and reservoir polymeric devices // Biomaterials. 2009. Vol. 30, № 10. P. 1978–1987.
4. Ivanov, S.I., Tiptsova, I.A., Menshutina, N.V. Modeling dissolution of solids based on cellular automata with changing sizes of cells // Computer Aided Chemical Engineering 2015 Vol. 37, pp. 605-610.

УДК 519.23, 66-96

Демкин К.М., Мочалова М.С., Ловская Д.Д.

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ И РАЗМЕРАМ ЧАСТИЦ

Демкин Кирилл Максимович – магистрант 1-го года обучения кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; Kirakss@yandex.ru

Мочалова Мария Сергеевна – аспирант 2-го года обучения кафедры химического и фармацевтического инжиниринга.

Ловская Дарья Дмитриевна – к. т. н., старший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга.

*Описан способ получения микрочастиц геля на основе хитозана масляно-эмульсионным методом. Исследовано влияние параметров получения (концентрации хитозана, концентрации щелочи, концентрации ПАВ, скорости вращения ротора гомогенизатора) микрочастиц на их размер. Получены снимки частиц методом сканирующей электронной микроскопии. Проведен регрессионный анализ влияния параметров процесса получения на медианный диаметр микрочастиц. Выявлено влияние на медианный диаметр микрочастиц всех исследуемых параметров. На основе проведенных экспериментальных исследований и регрессионного анализа сформирован подход, позволяющий получать микрочастицы геля на основе хитозана заданного размера.*

*Ключевые слова: хитозан, масляно-эмульсионный метод, распределение микрочастиц по размерам.*

## STATISTICAL PROCESSING OF DATA ON PROPERTIES AND PARTICLE SIZES

Demkin K.M., Mochalova M.S., Lovskaya D.D.

"Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering", Moscow, Russian Federation

*A method for obtaining microparticles of a chitosan-based gel by an oil-emulsion method is described. The influence of the parameters of obtaining (chitosan concentration, alkali concentration, surfactant concentration, speed of rotation of the homogenizer rotor) of microparticles on their size is investigated. Images of particles were obtained by scanning electron microscopy. A regression analysis of the effect of the parameters of the production process on the median diameter of microparticles was carried out. The influence of all parameters studied on the median diameter of microparticles was revealed. Based on the conducted experimental studies and regression analysis, an approach has been formed that allows obtaining microparticles of gel based on chitosan of a given size.*

*Keywords: chitosan, oil-emulsion method, microparticle size distribution*

### Введение

Одна из актуальных задач фармацевтики – поиск способов преодоления гематоэнцефалического барьера (ГЭБ) и доставки АФИ (активного фармацевтического ингредиента) в мозг для лечения таких заболеваний как болезнь Альцгеймера, от которой страдает около 37 миллионов человек во всем мире [1]. Более 98% низкомолекулярных препаратов и почти 100% высокомолекулярных препаратов не могут попасть в мозг, так как специфическая структура и белки на поверхности ГЭБ ограничивают поступление АФИ в мозг [2]. Интраназальный способ введения лекарственных средств «nose-to-brain» стал альтернативой системной (пероральной и парентеральной) доставке АФИ в мозг. В работе [3] показано, что, попадая в обонятельную полость носа, препарат через нейроны обонятельных рецепторов проникает в головной мозг. Однако размер, применяющихся в качестве матрицы носителя лекарственных средств, должен быть больше 50 мкм, так как частицы меньшего диаметра оседают не в обонятельной области носовой полости, а в трахее и нижних дыхательных путях [4].

Перспективным материалом для получения органических гелей является природный полисахарид хитозан. Хитозан является производным хитина и обладает мукоадгезивными свойствами, обусловленными электростатическими силами [5]. Это

свойство позволяет матрице-носителю прочно закрепляться на поверхности слизистых оболочек, увеличивая время контакта системы доставки с эпителиальной поверхностью и предотвращая унос частиц мукоцилиарным клиренсом [6]. Кроме этого, хитозан, обладая избыточным положительным зарядом за счет большого количества аминогрупп, проявляет антибактериальную активность, что дополнительно обеззараживает поверхность носовой полости и обеспечивает длительный срок хранения полученных частиц [7-8]. Одним из главных преимуществ хитозана в рамках данного исследования является усиление мембранной абсорбции. Хитозан вызывает обратимые модификации структуры эпителиального барьера и позволяет значительно увеличить абсорбцию АФИ [9].

Получение частиц на основе хитозана состоит из следующих этапов: приготовление раствора хитозана, формирование геля, сушка. Формирование геля может происходить разными методами, среди них: капельный метод, метод вибрирующего сопла, электростатический метод, распыление форсункой и другие [10]. Из них можно выделить масляно-эмульсионный метод, в котором отдельно готовится эмульсия биополимера и эмульсия сшивающего агента, после чего они смешиваются для осуществления этапа гелеобразования. Преимуществом этого метода является высокая производительность и возможность получения частиц заданного размера при варьировании

параметров процесса получения и физико-химических свойств смешиваемых фаз (например, вязкость, поверхностное натяжение др.).

Несмотря на наличие в научно-технической литературе исследований, в которых микрочастицы хитозана получают масляно-эмульсионным методом, на данный момент отсутствуют работы, в которых проводятся исследования влияния параметров процесса получения на характеристики получаемых микрочастиц. Целью данного исследования является разработка лабораторного метода получения микрочастиц заданного размера с использованием масляно-эмульсионного подхода.

#### Экспериментальная часть

##### План экспериментальных исследований

При построении плана эксперимента следующие параметры: концентрация хитозана, концентрация щелочи, концентрация ПАВ и скорость вращения ротора гомогенизатора, были выбраны как ключевые (Таблица 1).

Таблица 5. Параметры процесса получения микрочастиц геля на основе хитозана

№	$C_{\text{хит}}$ , масс%	$C_{\text{щел}}$ , М	$C_{\text{ПАВ}}$ , масс%	$V_{\text{гомоген}}$ , об/мин
O-1	1	0,1	0	3000
O-2				6000
O-3			1	3000
O-4				6000
O-5		1	0	3000
O-6				6000
O-7			1	3000
O-8				6000
O-9	2	0,1	0	3000
O-10				6000
O-11			1	3000
O-12				6000
O-13		1	0	3000
O-14				6000
O-15			1	3000
O-16				6000

Концентрация хитозана напрямую влияет на вязкость раствора и дзетта-потенциал получаемых микрочастиц геля; концентрация щелочи влияет на

скорость гелеобразования хитозана; концентрация ПАВ также влияет на дзетта-потенциал и поверхностное натяжение на границе раздела фаз; скорость вращения ротора гомогенизатора напрямую влияет на эффективность гомогенизации.

##### Процесс получения микрочастиц на основе хитозана

Процесс получения микрочастиц на основе хитозана состоит из следующих стадий: приготовление раствора хитозана и сшивающего агента, эмульгирование полученных растворов в масле, формирование геля хитозана, отмывка микрочастиц от масла, после чего следует стадия сушки.

Хитозан в заданных концентрациях (1 и 2 масс %) растворяли в 0,1 молярной уксусной кислоте и к полученному раствору добавляли поверхностно-активное вещество Tween-80 (0 и 0,1 масс %) в качестве стабилизатора эмульсии. Далее раствор хитозана вводили в масло и гомогенизировали при помощи гомогенизатора IKA ULTRA-TURRAX T 25 (3000 и 6000 об/мин). Раствор гидроксида натрия (0,1 и 1 М) смешивали с маслом с помощью лопастной мешалки. Объемное соотношение водной и масляной фаз в обоих эмульсиях составило 3:1. Затем, при непрерывном перемешивании проводили объединение эмульсий. Полученную смесь выдерживали 24 часа до завершения процесса гелеобразования. Полученные микрочастицы геля многократно промывали гексаном и водой для удаления масляной фазы. Далее осуществляли сушку полученных частиц в тепловом шкафу при 30 °С.

##### Аналитические исследования

Для получения распределения микрочастиц геля по размерам и вычисления медианного диаметра проводились экспериментальные исследования на лазерном дифрактометре Analysette 22 Nano Tec. Медианный диаметр определялся с помощью анализа интегральных кривых распределения микрочастиц по размерам.

Для исследования морфологии поверхности полученных после сушки образцов использовался метод сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEOL 1610LV. Исследования проводились в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Некоторые результаты представлены на рисунке 2.

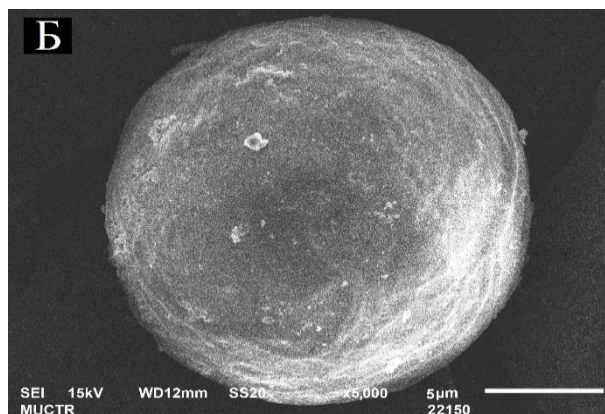
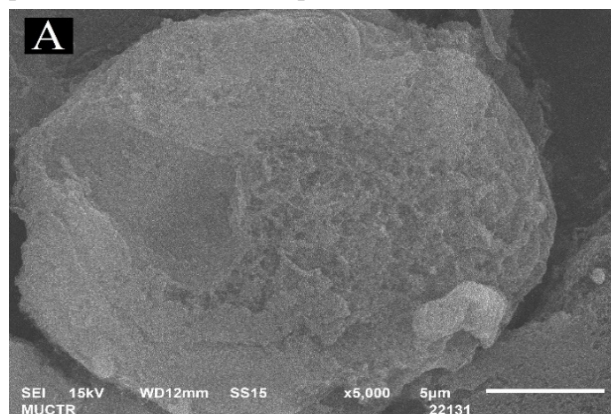


Рис.2 Снимки сканирующей электронной микроскопии. А – образец O-10 при увеличении 5000 раз, Б – образец O-8 при увеличении 5000 раз

Изображения сканирующей электронной микроскопии показывают, что все образцы имеют гладкую поверхность, обусловленную особенностями процесса образования геля, а также сферическую форму.

В данном исследовании в качестве параметра, характеризующего распределение микрочастиц по размерам, был взят медианный диаметр, который более адекватно характеризует полидисперсные системы чем средний диаметр [11]. Результаты исследований, проведенных методом лазерной дифракции представлены в таблице 2.

Таблица 2. Квантили распределения частиц по размерам различных образцов микрочастиц на основе хитозана

Образец	d <sub>10</sub> , мкм	d <sub>50</sub> , мкм	d <sub>90</sub> , мкм
O-1	13,5	45,5	87,5
O-2	10,5	20,9	39,9
O-3	10,4	24,2	88,7
O-4	7,6	16,5	53,6
O-5	20,8	68,7	130,5
O-6 (1)	10,6	36,4	84,5
O-6 (2)	11,5	47,8	96,6
O-6 (3)	12,1	42,8	87,1
O-7	12,5	53,9	106,7
O-8	9,5	32,6	87,4
O-9	7,9	23,5	59,7
O-10	10,1	42,1	88,3
O-11	10,0	27,1	77,9
O-12	12,5	53,1	102,9
O-13	10,8	41,5	85,8
O-14	15,9	57,1	104,4
O-15	21,4	72,2	133,1
O-16	22,3	69,7	130,3

Только шесть образцов обладают медианным диаметром d<sub>50</sub> больше 50 мкм, следовательно, при интраназальном введении данных частиц их осаждение будет происходить в носовой полости. Таким образом данные образцы являются наиболее перспективными для доставки АФИ по механизму «Nose-To-Brain».

#### Регрессионный анализ

Для оценки влияния параметров процесса получения микрочастиц на их медианный диаметр проводился многофакторный регрессионный анализ с дополнительной серией экспериментов (серия из трех опытов для образца O-6). Методика регрессионного анализа подробно изложена в работе [12].

Было получено регрессионное уравнение (1), описывающее влияние параметров процесса на медианный диаметр микрочастиц.

$$\hat{y} = 43.17 + 5.12x_1 + 11.55x_2 + 6.74x_1x_3 + 8.62x_1x_4 \quad (1)$$

где безразмерные переменные:  $\hat{y}$  – расчетный медианный диаметр микрочастиц,  $x_1$  – концентрация хитозана,  $x_2$  – концентрация щелочи,

$x_3$  – концентрация ПАВ,  $x_4$  – скорость гомогенизатора.

Дисперсия воспроизводимости серии опытов составила  $S_{\text{воспр}}^2 = 32,96$ , а дисперсия адекватности равнялась  $S_{\text{ад}}^2 = 127,98$ . Проверка полученного уравнения с помощью критерия Фишера показала, что уравнение регрессии адекватно описывает эксперимент ( $F_{\text{расч}} = 6,73 < F_{\text{табл}} = 19,3$ ).

Полученное уравнение регрессии отражает основные зависимости характеристик хитозановых микрочастиц от параметров процесса получения и может быть использовано для подбора параметров ведения процесса.

Таким образом, согласно уравнению (7) на медианный диаметр микрочастиц на основе хитозана влияют все варьируемые параметры процесса получения. Можно предположить, что вследствие повышения концентрации щелочи, скорость гелеобразования растет. В результате повышается скорость образования микрочастиц с наименьшим размером, которые в свою очередь сильно подвержены агрегации.

В случае концентрации хитозана, ПАВ и скорости вращения ротора гомогенизатора нельзя выделить какой-либо один процесс, влияющий на диаметр микрочастиц, поэтому данные параметры имеют значимость в коэффициентах парного взаимодействия. Так при увеличении концентрации хитозана, увеличивается вязкость раствора и, как следствие, ослабевает эффективность диспергирования гомогенизатором, однако капли с высокой концентрацией хитозана обладают большим дзетта-потенциалом, что препятствует их агрегации.

Скорость вращения ротора гомогенизатора увеличивает эффективность процесса диспергирования эмульсии и уменьшает размер капель, однако, при образовании слишком мелких капель, может происходить их агрегация. Добавление ПАВ может способствовать понижению поверхностного натяжения, а также возникновению на границе капель избыточного заряда и адсорбционно-сольватных слоев, что также препятствует агрегации. Однако при значениях концентрации ПАВ выше критической происходит образование мицелл и увеличение вязкости раствора, что также снижает эффективность гомогенизации.

#### Заключение

В результате проведенного исследования была разработана лабораторная методика получения масляно-эмульсионным методом микрочастиц на основе хитозана с контролируемым размером частиц. Варьирование параметров процесса получения микрочастиц на основе установленных закономерностей позволяет формировать частицы заданного размера, что важно для разработки современных систем доставки лекарственных веществ. Таким образом, с помощью разработанного метода получения микрочастиц на основе хитозана в будущем можно будет получать современные неинвазивные системы доставки лекарств с заданным



размером, например, интраназальные или ингаляционные.

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования России,  
FSSM-2022-0004*

#### Список литературы

1. Prince M. et al. Improving healthcare for people living with dementia: Coverage, quality and costs now and in the future //World Alzheimer Report. – 2016. – Т. 2016.
2. Gao H. Perspectives on dual targeting delivery systems for brain tumors //Journal of Neuroimmune Pharmacology. – 2017. – Т. 12. – №. 1. – С. 6-16.
3. Agrawal M. et al. Nose-to-brain drug delivery: An update on clinical challenges and progress towards approval of anti-Alzheimer drugs //Journal of controlled release. – 2018. – Т. 281. – С. 139-177
4. А.В. Соболев. Значение микромицетов в патологии легких у человека //Проблемы медицинской микологии. - 1999. - Т. 1. № 3 - С. 4 - 9.
5. Ariful Islam M. et al. Mucoadhesive chitosan derivatives as novel drug carriers //Current pharmaceutical design. – 2015. – Т. 21. – №. 29. – С. 4285-4309.
6. Бахрушина Е. О. и др. Интраназальные системы доставки in situ: перспективы применения и основные фармацевтические аспекты разработки (обзор) //Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2021. – Т. 10. – №. 4. – С. 54-63.
7. J.H. Li, Y.G. Wu, L.Q. Zhao, Antibacterial activity and mechanism of chitosan with ultra high molecular weight //Carbohydr. Polym. – 2016. – №.148. С. 200–205.
8. C. Duan, X. Meng, J.R. Meng, M.I.H. Khan, L. Dai, A. Khan, X.Y. Aa, J.H. Zhang, T.Z. Huq, Y.H. Ni, Chitosan as a preservative for fruits and vegetables: a review on chemistry and antimicrobial properties. //Journal of Bioresources and Bioproducts. – 2019 – Т.4. – №.1. – С. 11–21.
9. M. Ways T. M., Lau W. M., Khutoryanskiy V. V. Chitosan and its derivatives for application in mucoadhesive drug delivery systems //Polymers. – 2018. – Т. 10. – №. 3. – С. 267.
10. Ganesan K. et al. Review on the production of polysaccharide aerogel particles //Materials. – 2018. – Т. 11. – №. 11. – С. 2144.
11. Ганин Д. Р. и др. Анализ способов оценки эквивалентного диаметра гранул окомкованной агломерационной шихты в условиях ОАО «Уральская сталь» //Теория и технология металлургического производства. – 2015. – №. 1 (16). – С. 5-11.
12. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации в химической технологии: Учеб. Пособие для хим.-технол. спец. вузов.-2-е изд., перераб. и доп //М.: Высш. шк. – 1985. – С. 327-328.

УДК 303.732, 504.03

Абузярова Ю.Р., Аверина Ю.М., Челноков В.В.

## АНАЛИЗ РИСКОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАДАЧ РЕИНЖИНИРИНГА

Абузярова Юлия Равиловна – магистр 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; abuzyarova.juli@mail.ru

Аверина Юлия Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Челноков Виталий Вячеславович – доктор технических наук, профессор кафедры логистики и экономической информатики; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены экологические и промышленные риски производства, общие процессы их оценки и снижения, а также разобран пример расчетов рисков на предприятии Сосногорск ГПЗ с выведенной экспертной схемой анализа вероятных моделей возникновения и развития аварий. Рассмотрены понятия реинжиниринга и «зеленого реинжиниринга».*

*Ключевые слова: экологические и промышленные риски производства, анализ рисков, реинжиниринг, ГПЗ*

## RISK ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL AND INDUSTRIAL SAFETY IN PRODUCTION TO DETERMINE REENGINEERING TASKS

Abuzyarova Y.R.<sup>1</sup>, Averina Y.M.<sup>1</sup>, Chelnokov V.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the environmental and industrial risks of production, the general processes for their assessment and reduction, and also analyzes an example of risk calculations at the Sosnogorsk GPP enterprise with an expert scheme for analyzing probable models for the occurrence and development of accidents. The concepts of reengineering and "green reengineering" are considered.*

*Key words: environmental and industrial risks of production, risk analysis, reengineering, GPP*

### Введение

По состоянию на 2022 год в Российской Федерации насчитывается около 20 000 промышленных предприятий, производств, фабрик, фабрик и фермерских хозяйств. Эти предприятия могут быть подвержены различным профессиональным, производственным и экологическим рискам, что затрудняет промышленным предприятиям контроль за их производственно-хозяйственной деятельностью.

Экологические риски представляют наибольшую и наибольшую опасность для здоровья и жизни, а также для элементов природной среды. Актуальными являются вопросы, связанные с минимизацией неблагоприятных последствий этих рисков.

Помимо экологических рисков существуют также производственные или производственные риски, представляющие собой возможность потерь и дополнительных затрат, связанных с нарушением или остановкой производственных процессов, нарушениями технологии производства, ухудшением качества сырья или персонала. Эти риски ничуть не уступают экологическим рискам, поскольку их актуальность возрастает с каждым годом.[3,4]

В задачи реинжиниринга производства входит широкомасштабное использование информационных технологий и создание условий для развития и эффективного осуществления инновационной деятельности. Для достижения этих задач необходимо учитывать технико-экономические характеристики бизнес-процессов, а также роль комплекса в экономике, обеспечивающую стратегическую

самостоятельность страны. Поэтому необходим методологический подход, учитывающий не только особенности бизнес-процессов компании, но и детали деятельности всего комплекса, включая экологические и производственные риски.[1]

### Оценка рисков экологической и промышленной безопасности производства

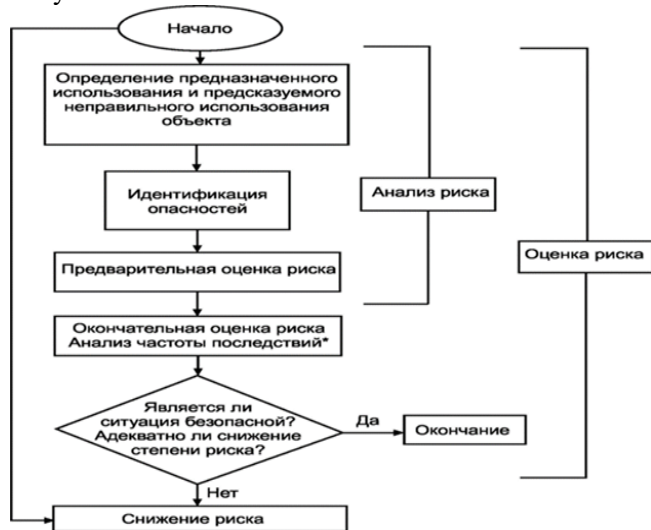
Под корпоративной экологической безопасностью необходимо понимать уровень токсического воздействия производственных и технологических процессов вашей компании на окружающую среду, а также лимиты для работников производства и жителей близлежащих районов. Для обеспечения соблюдения требований экологической безопасности на предприятиях проводится комплекс мероприятий, направленных на анализ экологической опасности объекта и поиск эффективных мер по нейтрализации негативного воздействия на экологическую обстановку. должны быть сформулированы и реализованы.[2,3]

Разработка оценки риска экологической безопасности должна основываться на стандарте ГОСТ Р 14.09-2005 «Охрана окружающей среды». Руководство по оценке рисков в области природопользования» служит основой для разработки методик, учитывающих специфику конкретных объектов и ситуаций окружающей среды.

В соответствии с указанными критериями оценка экологического риска является составной (интегрированной) частью так называемых

коррекционных исследований. Последнее включает, во-первых, характеристики природной среды и степень ее загрязнения, во-вторых, оценку экологических рисков.

Этот критерий означает, что достижение приемлемого риска происходит посредством итеративного процесса целостной оценки риска и последующего его снижения по схеме, показанной на Рисунке 1 ниже.



Иногда этот этап называют «оцениванием риска»

Рис. 1. Итерационный процесс общей оценки и снижения рисков по ГОСТ Р 14.09-2005.

Используя реинжиниринг как инструмент экологизации производственной деятельности, бизнес-процессы можно не только трансформировать, но и дополнительно оптимизировать, учитывая взаимосвязь между ресурсами и соответствующими операциями. Результатом оптимизации бизнес-процессов является улучшение качественных и количественных показателей предприятия, оптимальное использование имеющихся ресурсов, четкая структура задач и обязанностей каждого сотрудника.

Зеленый реинжиниринг — это процесс переосмысления и перепроектирования бизнеса, преобразования всех существующих структур и воплощения новых способов ведения бизнеса в сфере «зеленой» работы. Он направлен на достижение конкретных улучшений экологических и экономических показателей компании, включая риски экологической безопасности. [1,5]

Понятие «риск» (точнее, «риск аварии») в промышленной безопасности необходимо характеризовать его показателями. То есть количественный показатель опасности, характеризующий основные характеристики опасного производственного объекта (ОПО). Опасность в случае аварии. Согласно (РД 03-418-01) оценка риска аварий — это процедура определения вероятности (частоты) возникновения аварии и анализа тяжести возможных последствий для окружающей среды, людей и имущества. [4,5]

На производственных объектах оценка риска аварий, являющаяся частью системы управления

промышленной безопасностью, является обязательной и позволяет выявлять и предотвращать возможные нежелательные события. Основная задача, которую решает оценка риска аварий, заключается в обеспечении лиц, принимающих решения:

- Объективная информация о состоянии безопасности объекта.
- Информированные рекомендации по снижению рисков.
- Информация о наиболее уязвимых местах безопасности.

### Анализ рисков промышленной и экологической безопасности Сосногорского ГПЗ

Риск, понимаемый как величина ожидаемого ущерба вычисляется по формуле

$$R = \sum_{i=1}^N P(A_i) \cdot U(A_i), \quad (1)$$

где  $A_i, A_r, \dots, A_n$  - полная группа событий;  $P(A_i), P(A_r), \dots, P(A_m)$  – вероятности событий;  $U(A_i), U(A_r), \dots, U(A_n)$  - размеры ущерба, связанные с наступлением событий.

Далее предполагается:

- исследуемый объект может находиться всего в двух состояниях:  $S_n$  (нормальное состояние) и  $S_a$  (аварийное состояние);
- вероятность аварий измеряется величиной  $P_a$ , а вероятность нормального состояния - величиной  $P_n$ ;
- в нормальном состоянии  $S_n$  ущерб измеряется величиной  $U_n$ , а в аварийном состоянии  $S_a$  ущерб зависит от сценария развития аварии;
- развитие аварии (в состоянии  $S_a$ ) возможно по одному из  $m$  сценариев  $S_{a1}, S_{a2}, \dots, S_{am}$ ;
- указанные сценарии также образуют полную группу, а их вероятности равны соответственно  $P(S(a_1)), P(S(a_2)), \dots, P(S(am))$ ;
- указанным сценариям соответствуют ущербы  $U(S(a_i))$ .

Проведя все необходимые вычисления получаем конечное уравнение:

$$U \cong v_1 + v_2 P_2 \quad (2)$$

Последнее выражение дает нам структуру критерия, который позволяет учитывать экологический риск как для аварийного режима (член  $v_2 P_2$ ), так и для безаварийного режима (член  $v_1$ ). В выражении (2) второй член в точности воспроизводит критерий модели прототипа: здесь есть и вероятность аварии, и то, что влечет за собой авария. И все же в окончательном виде мы будем использовать не выражение (2), а следующее выражение:

$$R = C + k(AB), \quad (3)$$

где  $C$  - член, оценивающий экологические последствия безаварийного режима работ аппаратуры завода,  $A$  - оценка возможности аварии;  $B$  - оценка экологических последствий аварии;  $k$  - функция для сопоставления экологических последствий безаварийного и аварийного режимов эксплуатации;  $R$  - общая экспертная оценка экологического риска эксплуатируемого объекта. Данное выражение позволит определить оценку риска.

Экспертная модель аварии на Сосногорском ГПЗ построена на основе анализа различных моделей и причин масштабных аварий на перерабатывающих предприятиях (рис. 3). Такие исследования

проводились с использованием методики построения «деревьев разломов». Технические детали объекта, рис. 3. Экспертная схема анализа возникновения и развития модели аварии на Сосногорском ГПЗ.[6]

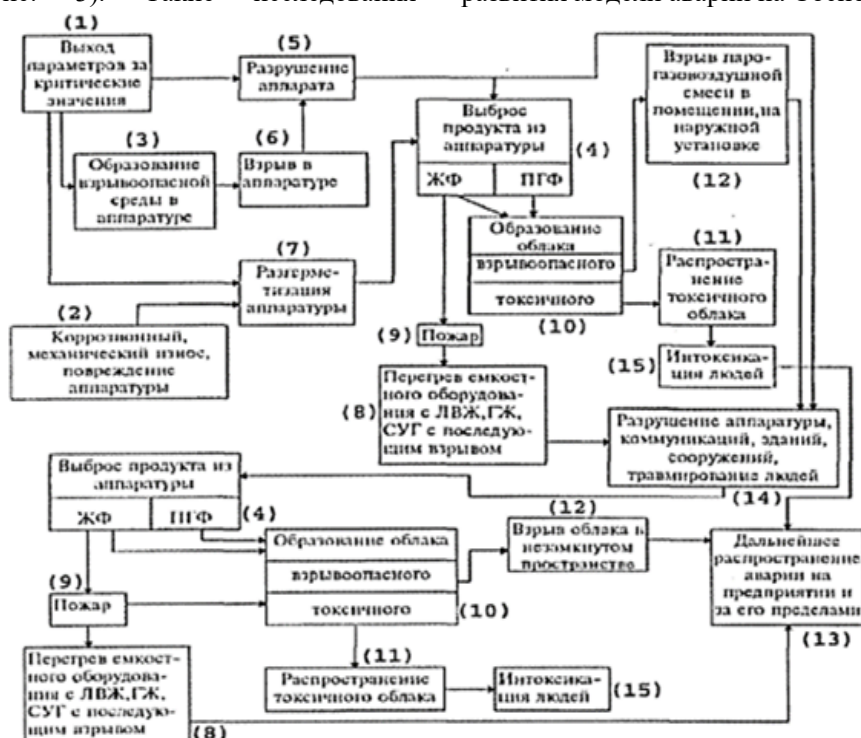


Рис. 3. Экспертная схема анализа вероятных моделей возникновения и развития аварий применительно к Сосногорскому ГПЗ

## Заключение

При постановке задач реинжиниринга многие предприятия не учитывают экологические и производственные риски, поэтому им чаще приходится тратить большие денежные суммы на доработку, а также приходится подвергать сотрудников, окружающую среду и само производство опасным ситуациям.

Разработка оценки риска экологической безопасности должна основываться на стандарте ГОСТ Р 14.09-2005 «Охрана окружающей среды». Руководство по оценке рисков в области природопользования» служит основой для разработки методик, учитывающих специфику конкретных объектов и ситуаций окружающей среды.[3]

На этапе проектирования или закладки опасного производственного объекта целью оценки является, в принципе, выявление опасностей с учетом возможного воздействия поражающих факторов аварии на работающих, находящихся поблизости людей и имущество, а также окружающую среду (количественная оценка рисков) и использовать полученные данные для:

1) приемлемость предпроектных решений при выборе вариантов расположения объектов, их зданий и сооружений, применяемого технического оснащения с учетом экономической эффективности, особенностей ландшафта, расположения других объектов; анализ и оценка альтернативных предложений.

2) разработка технических регламентов, директив и планов мероприятий по локализации и ликвидации возможных аварий и их последствий;

Поэтому для полноценной и безопасной работы как для производства, так и для окружающего мира просто необходимо учитывать и анализировать экологические и производственные риски.

## Список литературы

1. Абдакиев Н. М. Реинжиниринг бизнес - процессов/ Абдакиев Н. М. – М.: Эксмо, 2009.- 229с.
2. Васильев С.В., Воздействие нефтедобывающей промышленности экосистему. – М. 2001
3. Вишняков, Я. Д. Экологическая и промышленная безопасность горно-металлургического комплекса / Я. Д. Вишняков, С. П. Киселев // Экология и промышленность России. - 2008. - № 10. - С. 46-50.
4. Гридэл, Т. Е. Промышленная экология : учеб. пособие для вузов / Т. Е. Гридэл, Б. Р. Алленби; пер. с англ. под ред. Э. В. Гирусова. - М. : ЮНИТИ-ДАНА, 2004. - 527 с. - (Зарубежный учебник).
5. Яшин Н.С. Конкурентоспособность промышленного предприятия: методология, оценка, регулирование. Саратов: СГЭА, 2004. 154 с.
6. Фридрих Д.Е. Системный анализ экологической безопасности предприятий по производству технического углерода (на примере Сосногорского ГПЗ): дис. ...канд. техн. наук: 05.13.01: утв. 14.05.2009. М., 2009. 134 с.

УДК 544.774.2

Голубев Э.В., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТОПРОНИЦАЕМЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Голубев Эльдар Валерьевич, бакалавр 4 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: eldgo101@gmail.com;

Сулова Екатерина Николаевна, аспирант 3 года обучения факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, ведущий инженер кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

Лебедев Артем Евгеньевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева.

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

*В работе рассмотрены способы получения гидрофильных и гидрофобных светопроницаемых аэрогелей на основе диоксида кремния. Исследовалась зависимость физико-химических и структурных свойств аэрогелей от соотношения исходных реагентов и наличия модификации поверхности.*

*Ключевые слова: светопроницаемый аэрогель, оптические свойства, теплоизоляционные свойства, гидрофобизация.*

## INVESTIGATION OF SILICA AEROGEL GLAZING SYSTEMS OBTAINING PROCESS

Golubev E.V., Suslova E.N., Lebedev A.E.

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

*The article considers methods for obtaining hydrophilic and hydrophobic silica aerogels glazing systems. The dependence of the physicochemical and structural properties of aerogels on the ratio of the initial reagents and the presence of surface modification was investigated.*

*Keywords: aerogels glazing system, optical properties, thermal insulation properties, silylation.*

### Введение

Аэрогель – это материал, впервые полученный в первой половине XX века и привлёкший большое внимание исследователей лишь в начале XXI столетия. Это связано с возрастающей необходимостью сокращения энергопотребления, которое затрачивается, в частности, на отопление, охлаждение и освещение помещений. Аэрогель представляет собой материал, способный, в перспективе, заменить используемые на сегодняшний день стеклопакеты или модифицировать их с целью минимизации энергопотребления [1]. Светопроницаемый слой аэрогеля может представлять собой гранулы или монолит [2]. В первом случае материал позволяет проникать солнечному свету без возможности видеть сквозь него. Такая конфигурация может быть применена для создания крыш и фасадов. Монолитный же аэрогель, наоборот, полностью прозрачен, поэтому его можно использовать для создания прозрачных окон.

В данной работе сделан акцент на получении аэрогеля в виде монолита. Главным образом рассматривается возможность применения такого материала в качестве остекления помещений с точки зрения физико-химических и структурных характеристик аэрогелей [3]. Неорганические аэрогели на основе диоксида кремния обладают высокой площадью удельной поверхности ( $>400 \text{ м}^2/\text{г}$ ), низкой плотностью ( $3\text{-}100 \text{ кг}/\text{м}^3$ ), низким коэффициентом теплопроводности ( $15 \text{ мВт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ ) [4], а также высокими коэффициентом светопропускания ( $0.84\text{-}0.96$ ) и индексом звукоизоляции ( $28\text{-}37 \text{ дБ}$ ) [5]. Однако такие аэрогели имеют хрупкую структуру, что ограничивает области их применения.

Неорганические аэрогели получают с помощью золь-гель технологии [6], которая включает в себя стадии гидролиза и конденсации. На этапе гидролиза формируются наноразмерные глобулы, образующие между собой каркас в виде твердой пористой структуры на стадии конденсации. Главным этапом получения аэрогелей является их сверхкритическая сушка [7], в результате которой материал не утрачивает высокую пористость ( $>96\%$ ) вследствие схлопывания пор под действием капиллярных напряжений.

Одним из методов модификации внутренней поверхности аэрогелей является их гидрофобизация [8], которая придает материалу гидрофобные свойства. За счет этого аэрогель приобретает износостойчивые качества, предотвращающие усадку и разрушение пористой структуры аэрогелей. В качестве гидрофобизирующего агента в данном исследовании выступает гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость (далее – ГКЖ). Для оценки эффективности процесса гидрофобизации дополнительно были получены образцы, внутренняя поверхность которых не была модифицирована (гидрофильные аэрогели).

### Экспериментальная часть

Процессы получения светопроницаемых аэрогелей включают в себя 4 основных этапа: получение алкогеля на основе диоксида кремния, старение гелей, замены растворителя и процесс сверхкритической сушки. При получении гидрофобных аэрогелей перед сверхкритической сушкой дополнительно проводится этап модификации поверхности. Принципиальная схема получения светопроницаемых аэрогелей представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Принципиальная схема получения аэрогелей (\* - стадия для получения гидрофобных аэрогелей)

Получение гелей проводится с использованием золь-гель технологии. В качестве прекурсора используется тетраэтоксисилан (ТЭОС), органический растворитель – метиловый спирт (СН<sub>3</sub>ОН), кислотный катализатор – 0.01 М водный раствор соляной кислоты (НСl), гелирующий агент – 0.06 М водный раствор аммиака (NH<sub>3</sub>). Для приготовления золя реагенты ТЭОС: СН<sub>3</sub>ОН: НСl смешиваются в мольном соотношении 1:7:3.5, 1:10:3.5 или 1:14:3.5 соответственно. Концентрация растворителя варьируется для подбора оптимальных параметров процесса, при которых удастся получить материалы с требуемыми твердостью и светопрозрачностью. Золь оставляется при перемешивании на 24 часа. Далее, для инициирования процесса гелеобразования необходимо добавить водный раствор аммиака, после чего смесь помещается в заранее подготовленные формы с размерами 100x100x10 мм. Образование геля происходит в течение 30 минут. Для укрепления структуры гели находятся в формах в течение 24 часов. Затем, для дополнительного укрепления структуры гелей, образцы выдерживаются в 0.5 М раствор аммиака в этаноле при температуре 60°C в течение 16 часов. Для проведения этапа замены растворителя образцы помещаются в изопропиловый спирт, превышающий объем геля в четыре раза. Стадия замены растворителя проводится трижды с интервалом в 24 часа. Данный этап необходим для удаления лишней воды внутри геля и непрореагировавших гидроксильных групп на поверхности пор. Для проведения процесса гидрофобизации гели помещаются в спиртовой раствор ГКЖ с концентрацией 10 масс% при температуре 60°C на 8 часов. Завершающим этапом получения аэрогелей является сверхкритическая сушка. Схема установки для проведения сверхкритической сушки представлена на рисунке 2.

В ходе процесса происходит удаление растворителя из пор материала без разрушения пористой структуры. В качестве сверхкритического флюида используется углекислый газ (СО<sub>2</sub>). Сверхкритическая сушка проводится при давлении 120 бар, температуре 40°C и расходе углекислого газа 40 нл/мин.

### Результаты и заключение

В ходе исследований была получена партия аэрогелей на основе диоксида кремния с разным мольным соотношением исходных реагентов. Были определены значения усадки L и кажущихся плотностей ρ образцов.

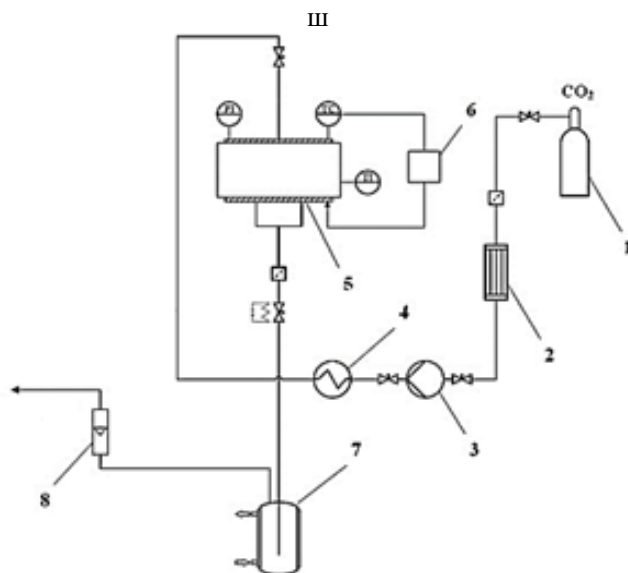


Рис. 2. Схема установки для сверхкритической сушки: 1 – баллон с СО<sub>2</sub>; 2 – конденсатор; 3 – поршневой насос; 4 – нагреватель; 5 – аппарат высокого давления; 6 – система терморегулирования; 7 – сепаратор с рубашкой охладителя; 8 – ротаметр

Кроме того, было проведено аналитическое исследование материалов методом азотной порометрии на двух образцах с разбавлениями 1:7:3.5 и 1:10:3.5. В результате исследования были получены изотермы адсорбции, дифференциальные кривые распределения пор по размерам, определены значения удельных поверхностей S<sub>уд</sub> и пористости ε. В таблице 1 приведены результаты аналитических исследований полученных образцов, а на рисунке 3 – пример внешнего вида одного из полученных материалов.



Рис. 3. Фотография одного из полученных образцов

Таблица 1. Характеристики полученных аэрогелей

Мольное соотношение ТЭОС:СН <sub>3</sub> ОН	Гидрофобность	L, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	$\epsilon$ , %
1:7	Гидрофобный	16	0.199	452.7	95
1:10	Гидрофильный	20	0.179	343.2	90
1:10	Гидрофобный	15	0.195	528.2	96
1:14	Гидрофобный	16	0.178	425.4	97

По фотографии видно, что образец светопрозрачен. Показано, что образцы обладают высокой удельной площадью поверхности и высокой пористостью. Важно отметить, что гидрофильный образец обладает меньшим значением удельной площади поверхности и пористости, в сравнении с гидрофобными образцами. Возможно это связано с тем, что гидрофобные материалы обладают более прочной структурой в следствии модификации их внутренней поверхности.

Дополнительно было определено значение коэффициента теплопроводности образца 1:10:3.5, которое составило 14 мВт/(м<sup>2</sup>·К). Следовательно, образец обладает высокими теплоизоляционными характеристиками меньше, чем теплопроводность воздуха (22 мВт/м<sup>2</sup>·К).

Далее были исследованы изотермы адсорбции/десорбции (рисунок 4) и дифференциальные кривые распределения пор по размерам (рисунок 5) образцов с мольным соотношением исходных реагентов 1:7:3.5 и 1:10:3.5.

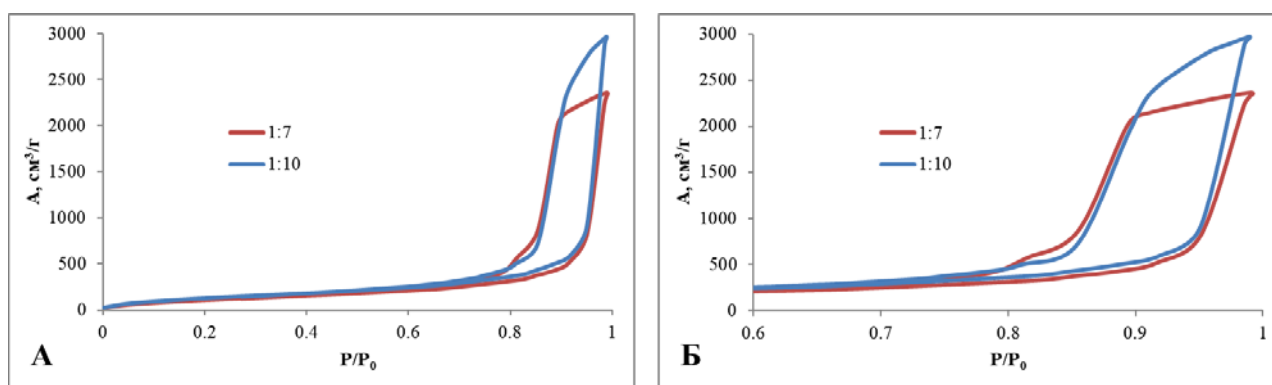
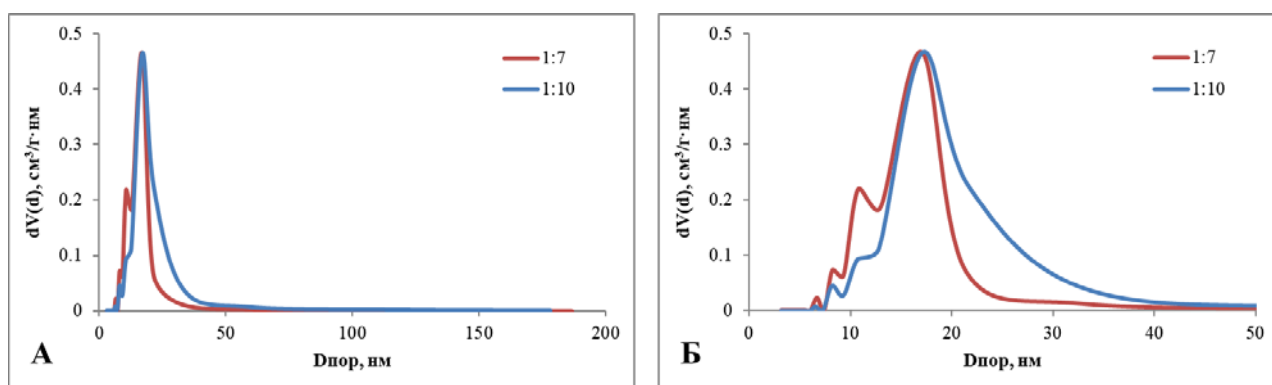
Рис. 4. Кривые адсорбции/десорбции полученных образцов: А – в диапазоне P/P<sub>0</sub> 0-1.0, Б – в диапазоне 0.6-1

Рис. 5. Распределение пор по размерам: А – в диапазоне диаметра пор 0-200 нм, Б – 0 – 50 нм

Изотермы адсорбции/десорбции относятся к IV типу согласно классификации IUPAC, что свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции на поверхности образцов. Наличие петли гистерезиса указывает на протекание капиллярной конденсации в мезопорах (2-50 нм). Данная петля гистерезиса относится к типу H1, что характерно для пористой структуры, частицы которой имеют сферическую форму близкого размера. Поры такой структуры имеют преимущественно цилиндрическую форму. По дифференциальным кривым распределения пор по размерам можно судить об их

узком распределении и, в частности, о преобладающем диаметре пор, который составляет 18 нм.

В результате работы были получены материалы с низкой плотностью, высокой площадью удельной поверхности и пористостью. По полученным результатам можно сделать вывод о том, что гидрофобизация способствует укреплению внутренней структуры материалов, в следствии чего снижается значение усадки. Кроме того, были получены материалы с низким коэффициентом теплопроводности, который может быть использован

при производстве высокоэффективной теплоизоляции. Такая изоляция может быть особо важна при создании остеклений фасадов зданий на территориях с суровыми климатическими условиями.

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

#### Список литературы

1. Li M., Chen X., Li X., Dong J., Teng C., Zhao X., Zhang Q. Ultralight aerogel textiles based on aramid nanofibers composites with excellent thermal insulation and electromagnetic shielding properties // *Composites Communications*. – 2022. – Vol. 35. – P. 101346.
2. Hassani A.R., Domenighini P., Belloni E., Ihara T., Buratti C. Evaluation of the solar heat gain coefficient of innovative aerogel glazing systems: Experimental campaigns and numerical results // *Journal of Building Engineering*. – 2022. – Vol. 62. – Evaluation of the solar heat gain coefficient of innovative aerogel glazing systems. – P. 105354.
3. Leung C.K., Lu L., Liu Y., Cheng H.S., Tse J.H. Optical and thermal performance analysis of aerogel glazing technology in a commercial building of Hong Kong // *Energy and Built Environment*. – 2020. – Vol. 1. – № 2. – P. 215-223.
4. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M., eds. *Aerogels Handbook*. – New York, NY: Springer New York, 2011.
5. Buratti C., Belloni E., Merli F., Zinzi M. Aerogel glazing systems for building applications: A review // *Energy and Buildings*. – 2021. – Vol. 231. – Aerogel glazing systems for building applications. – P. 110587.
6. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Sol-gel science. – Boston: Academic Press, 1990. – 908 p.
7. Lebedev A.E., Katalevich A.M., Menshutina N.V. Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part I: Supercritical drying // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 106. – Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part I. – P. 122-132.
8. Duan Y., Jana S.C., Lama B., Espe M.P. Hydrophobic silica aerogels by silylation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – Vol. 437. – P. 26-33.



УДК 66.083, 544.774.2

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

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЭРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Гордионок Ирина Андреевна – студент бакалавр 4 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; irina.gordionok@yandex.ru;

Сулова Екатерина Николаевна – аспирант 3 года обучения факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, заведующий лабораторией кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д. И. Менделеева;

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

*В статье представлены результаты экспериментального исследования процессов получения органических аэрогелей, этап гелеобразования которых проводился в среде диоксида углерода под давлением. В процессе работы исследовалось влияние концентрации исходного полисахарида (альгината натрия) и сшивающего агента ( $\text{CaCO}_3$ ). Было проведено аналитическое исследование физико-химических и структурных характеристик полученных материалов.*

*Ключевые слова:* гелеобразование, альгинат натрия, аэрогель, аналитические исследования.

## PHYSICO-CHEMICAL AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF AEROGELS OBTAINED USING THE PROCESS OF GELATION UNDER PRESSURE

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

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article presents the results of an experimental study of the processes of obtaining organic aerogels, the stage of gelation of which was carried out in a carbon dioxide environment under pressure. In the course of the work, the effect of the concentration of the initial polysaccharide (sodium alginate) and the crosslinking agent ( $\text{CaCO}_3$ ) was studied. An analytical study of the physical, chemical and structural characteristics of the obtained materials was carried out.*

*Key words:* gelation, sodium alginate, aerogel, analytical.

### Введение

Аэрогель – твёрдый материал, в котором жидкая фаза заменена газообразной. Благодаря высокой пористости, низкой плотности и высокой удельной площади поверхности, аэрогели нашли широкое применение в фармацевтике, теплоизоляционной и пищевой промышленности [1].

Аэрогели классифицируют по типу исходного вещества на органические, неорганические и гибридные. В данной статье рассматриваются процессы получения и свойства органических аэрогелей. Структура органических аэрогелей чаще всего состоит из полисахаридов, таких как альгинат натрия, хитозан, целлюлоза. Получение органических аэрогелей можно разделить на несколько основных этапов. На первом этапе выделяют стадию гелеобразования. Затем проводится ступенчатая замена растворителя в гелях и их последующая сверхкритическая сушка.

Для получения органических аэрогелей в данном исследовании использовался альгинат натрия. Он представляет собой природный анионный

полисахаридный сополимер  $\beta$ -D-маннурановой кислоты и  $\alpha$ -L-гулурановой кислоты (рисунок 1), который может быть получен как из бурых водорослей, так и из бактериальных источников.

Альгинат натрия обладает биосовместимостью и не токсичен для человека, в связи с чем аэрогели на его основе активно используются в медицине и фармацевтике [2].

Гелеобразование органических полисахаридов может быть инициировано как физическими, так и химическими факторами. В случае альгината натрия гелеобразование происходит с помощью химической сшивки, а именно за счет способности альгинатных цепей образовывать гели при взаимодействии с ионами двухвалентных металлов [3]. В качестве сшивающего агента в основном используют хлорид кальция [4]. При диссоциации соли образуются ионы кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), вступающие в реакцию с альгинатными цепями, тем самым образуя структуру геля, которая называется «egg-box» (рисунок 2) [5].

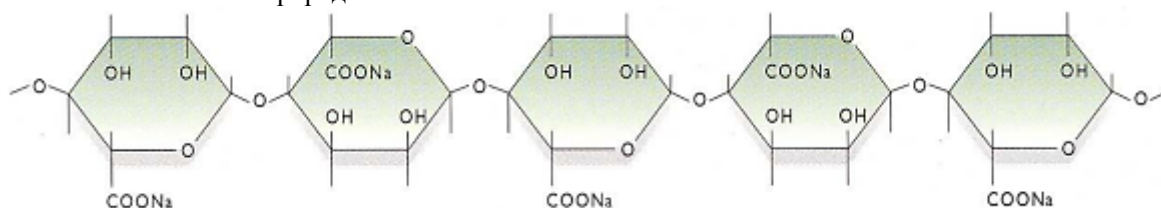


Рисунок 6. Молекулярная структура альгината натрия

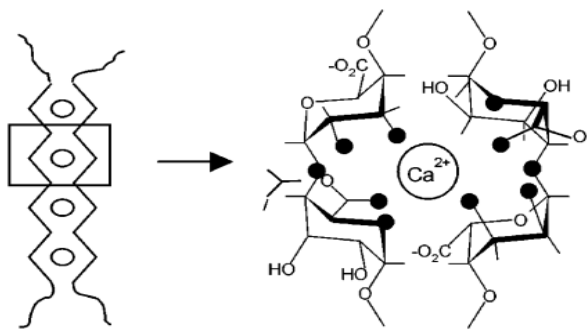


Рисунок 7. Схематическое изображение структуры «egg-box» геля на основе альгината натрия

Данная структура представляет собой пары спиральных цепей с ионами кальция, расположенными между ними. При этом образуются комплексы альгината кальция, положение которых координируется атомами кислорода, отмеченные на рисунке 2 темными точками.

В данной работе предложен новый способ проведения процесса гелеобразования в среде диоксида углерода под давлением. Для этого в исходный раствор альгината натрия добавляют сшивающий агент, который не взаимодействует с исходным раствором при нормальных условиях, а активируется только в среде диоксида углерода под давлением. В таком случае, в качестве сшивающего агента был выбран карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), так как он не растворим в водном растворе альгината натрия, но в среде диоксида углерода диссоциирует на ионы кальция. Таким образом инициируется процесс гелеобразования под давлением, с помощью которого могут быть получены гели различной формы, не отличающиеся по своим свойствам от материалов, полученных при нормальных условиях [6].

Перед сверхкритической сушкой требуется этап замены растворителя в гелях на подходящий растворитель. Вода, которая изначально находится в гелях, при сверхкритической сушке не смешивается со сверхкритическим диоксидом углерода. Замена растворителя проводится на органические растворители, например, изопропиловый спирт. Замена растворителя происходит поэтапно с постепенным увеличением концентрации изопропилового спирта, что позволяет уменьшить усадку гелей.

Важным этапом является сверхкритическая сушка гелей. Особенностью сверхкритической сушки является возможность получения материалов с

высокими показателями пористости, так как с помощью данного процесса удается сохранить исходную структуру геля. В качестве сверхкритического флюида выступает диоксид углерода, так как он отличается низкой стоимостью, а также обладает низкими критическими параметрами: при температуре  $31.1^\circ\text{C}$  и давлении 74 бар.

#### Экспериментальная часть

В данной работе готовили раствор альгината натрия 1 и 2 масс%. Для полного растворения альгината натрия в воде смесь оставляли при перемешивании на 12 часов. Затем раствор альгината натрия смешивали с карбонатом кальция на гомогенизаторе при 18000 об/мин в пропорциях 0.366:1; 0.183:1; 0.0915:1; 0.732:2; 0.366:2; 0.183:2 г соответственно. Для проведения процесса гелеобразования полученную суспензию помещали в аппарат высокого давления и оставляли на 12 часов при давлении 50 бар и температуре  $25^\circ\text{C}$ . Полученные гели помещали в дистиллированную воду, после чего проводили этап ступенчатой замены растворителя с шагами повышения концентрации растворителя 30-50-70-90-100-100 масс%. Для получения аэрогелей проводили этап сверхкритической сушки гелей при давлении 120 бар, температуре  $40^\circ\text{C}$  и расходе диоксида углерода 500 г/час.

#### Результаты

Были получены аэрогели на основе альгината натрия, фотографические изображения которых представлены на рисунке 3.

Как видно из полученных изображений, гели и аэрогели по внешнему виду ничем не отличаются от материалов, этап гелеобразования которых проходил при нормальных условиях. Далее были проведены аналитические исследования образцов. В лаборатории кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева была проведена азотная порометрия образцов, с помощью которой были определены площадь удельной поверхности по методу Brunauer-Emmett-Teller (BET), распределения пор по размерам, средний диаметр и объём пор по методу Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Истинная плотность образцов и изображения СЭМ были получены с помощью оборудования центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009. Свойства и изображения поверхности полученных аэрогелей приведены на рисунке 4 и в таблице 1.

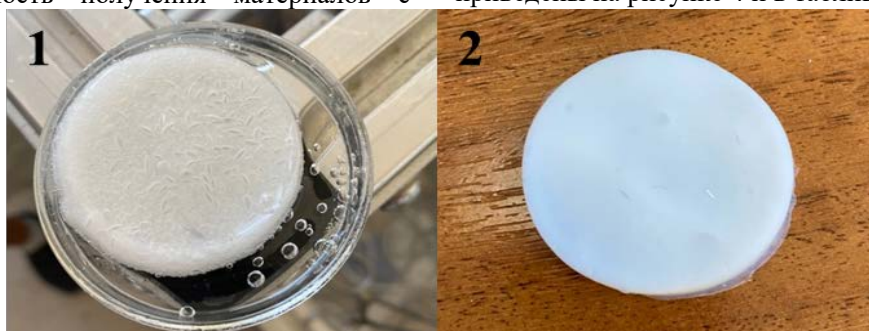
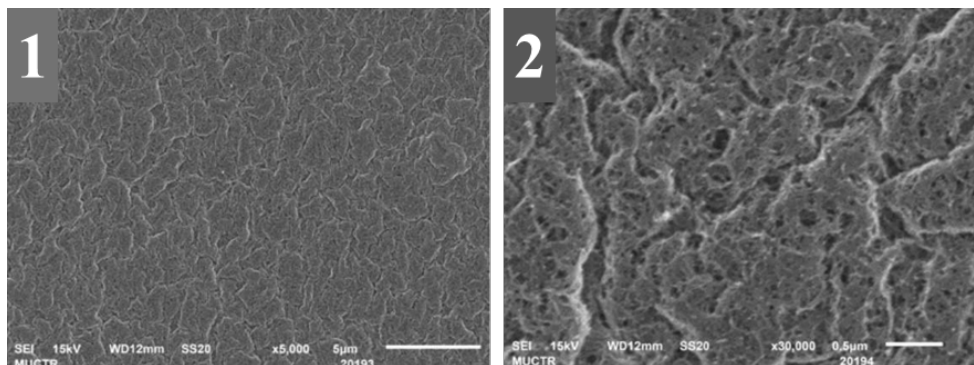


Рисунок 8. Гели на основе альгината натрия после процесса гелеобразования под давлением (1) и аэрогели после сверхкритической сушки (2)

Таблица 6. Физико-химические и структурные характеристики образцов

Образец	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{ВН}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	$\phi$
1 – 2	0.072	432	21	2.7	2.212	0.97
1 – 1	0.076	427	22	2.8	2.225	0.97
1 – 0.5	0.081	460	22	3.4	2.316	0.96
2 – 2	0.063	464	17	2.9	1.755	0.97
2 – 1	0.068	461	17	3.4	1.743	0.96
2 – 0.5	0.087	423	16	3.7	1.715	0.95

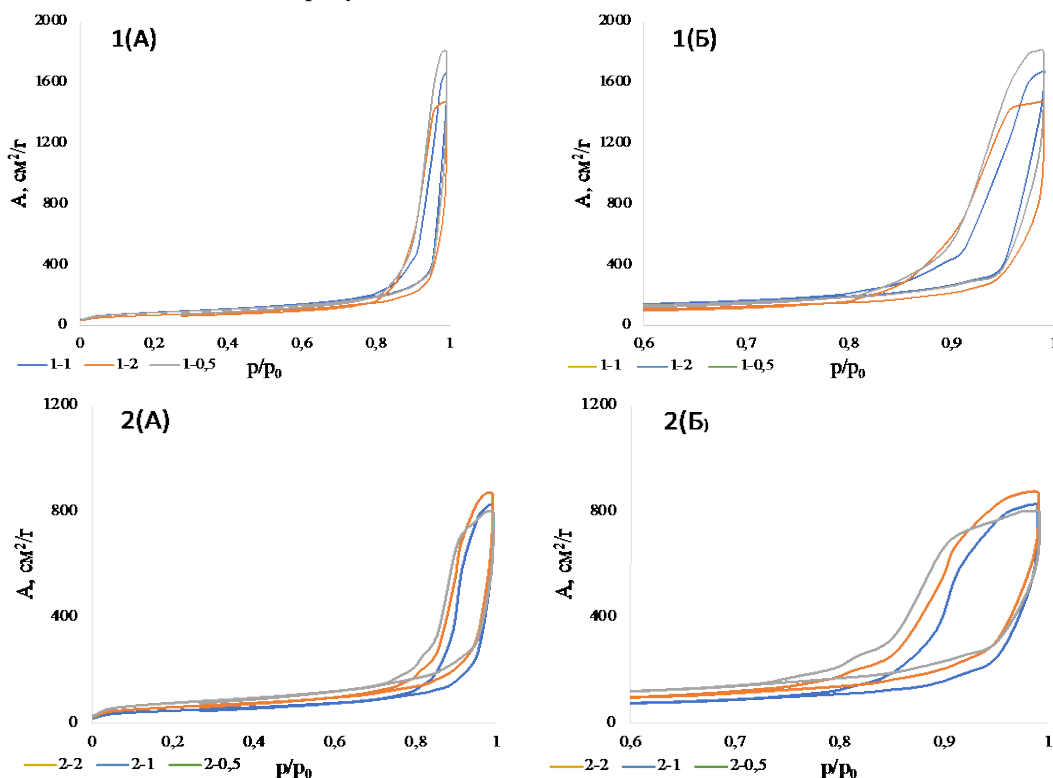
Рисунок 9. Снимки СЭМ образца 1-1: 1 – увеличение  $\times 5000$ , 2 – увеличение  $\times 30000$ 

Как видно из полученных данных на рисунке 4, образцы имеют развитую пористую структуру. На изображениях с увеличением в 5000 раз видно, что аэрогели имеют сплошную поверхность с некоторым количеством трещин. При увеличении изображений в 30000 раз можно отметить наличие в структуре аэрогеля мезопор.

При анализе таблицы 1 можно сделать вывод, что концентрации исходных реагентов не значительно влияют на удельную площадь поверхности, пористость, кажущуюся плотность, диаметр и объем пор образцов. Важно отметить, что при увеличении

концентрации альгината натрия заметно уменьшение истинной плотности аэрогелей. Возможно, это связано с механизмом образования альгинатных цепей и фибрилл на их основе, которые оказывают влияние на плотность каркаса материала. Концентрация сшивающего агента  $\text{CaCO}_3$  не влияет на структурные и физико-химические характеристики аэрогелей.

Изотермы адсорбции/десорбции приведены на рисунке 5. На рисунке 6 приведены графики распределения пор по размерам.

Рисунок 5. Изотермы адсорбции/десорбции азота для полученных образцов; 1(A), 2(A) – в диапазоне  $P/P_0 = 0-1.0$ ; 1(B), 2(B) – в диапазоне  $P/P_0 = 0.7-1.0$

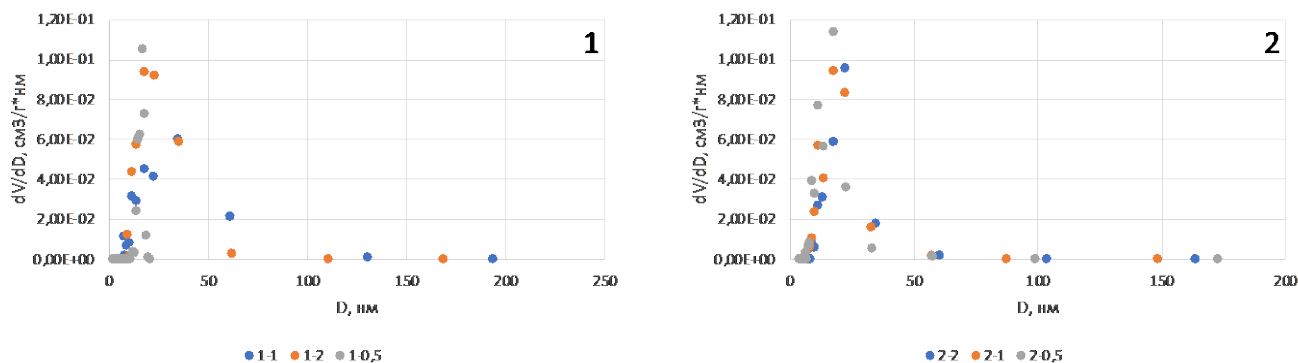


Рисунок 6. Графики распределения пор по размерам:  
1 – 1% альгината натрия 2 – 2% альгината натрия

По изотермам адсорбции/десорбции азота, можно сказать, что материал – мезопористый (диаметр пор 2-50 нм). Это означает, что адсорбция шла по полимолекулярному механизму. На изотермах наблюдается характерная петля гистерезиса, так как в мезопорах происходит капиллярная конденсация.

Дифференциальные кривые распределения пор по размерам (рисунок 6) имеют один четко выраженный пик, то есть образцы преимущественно включают в себя поры близкого размера. Пик находится в пределах от 10 до 25 нм. Полученные пики свидетельствуют о том, что материал является мезопористым.

#### Заключение

Были получены аэрогели на основе альгината натрия, этап гелеобразования при получении которых проводился под давлением в среде диоксида углерода. По свойствам полученных аэрогелей можно сделать вывод о том, что с помощью предложенного метода гелеобразования под давлением можно получать материалы требуемого качества 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 интенсификации процессов получения органических аэрогелей на основе альгината натрия.

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

#### Список литературы

1. Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of Aerogels and Their Applications // ChemInform. – 2003. – Vol. 34. – № 4.
2. Lovskaya D.D., Lebedev A.E., Menshutina N.V. Aerogels as drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluations: Aerogels: synthesis and applications // The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – Vol. 106. – Aerogels as drug delivery systems. – P. 115-121.
3. Guastaferrero M., Reverchon E., Baldino L. Agarose, Alginate and Chitosan Nanostructured Aerogels for Pharmaceutical Applications: A Short Review // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. – 2021. – Т. 9. – Agarose, Alginate and Chitosan Nanostructured Aerogels for Pharmaceutical Applications.
4. Martins M., Barros A.A., Quraishi S., Gurikov P., Raman S.P., Smirnova I., Duarte A.R.C., Reis R.L. Preparation of macroporous alginate-based aerogels for biomedical applications // Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – Т. 106. – С. 152-159.
5. Braccini I., Pérez S. Molecular Basis of Ca<sup>2+</sup>-Induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-Box Model Revisited // Biomacromolecules. – 2001. – Т. 2. – Molecular Basis of Ca<sup>2+</sup>-Induced Gelation in Alginates and Pectins. – N 4. – С. 1089-1096.
6. Gurikov P., Raman S.P., Weinrich D., Fricke M., Smirnova I. A novel approach to alginate aerogels: carbon dioxide induced gelation // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – A novel approach to alginate aerogels. – № 11. – P. 7812-7818.

УДК 544.774.2

Лебедев А.Е., Сулова Е.Н., Корнеев Д.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Корнеев Даниил Александрович – бакалавр 3-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева; korneev06102002@gmail.com.

Сулова Екатерина Николаевна – аспирант 3-го года обучения, заведующий лабораторией кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Лебедев Артём Евгеньевич – старший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева.

*Статья посвящена процессам получения аэрогелей на основе диоксида титана. Этапы проделанной работы включают в себя получение алкогелей с использованием кислотно-катализируемого гидролиза алкоксидных прекурсоров и их последующую сушку сверхкритическим флюидом. Проведена оценка характеристик полученных материалов.*

*Ключевые слова: диоксид титана, аэрогели, сверхкритическая сушка, гидролиз, алкоксид.*

## STUDY OF PROCESSES AND PROPERTIES OF AEROGELS BASED ON TITANIUM DIOXIDE USING SOL-GEL TECHNOLOGY

Lebedev A.E.<sup>1</sup>, Suslova E.N.<sup>1</sup>, Korneev D.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses about processes of synthesis of titanium dioxide based aerogels. The stages of his work include obtaining of hydrogels by acid-catalysed hydrolysis of titanium alkoxide precursors and their drying by supercritical fluid. Received samples are analysed.*

*Key words: titanium dioxide, aerogels, supercritical drying, hydrolysis, alkoxide.*

### Введение

Аэрогели – это высокопористые материалы, полученные из алкогеля с помощью сверхкритической сушки. Данный тип сушки, в сравнении с сушкой под вакуумом или при атмосферных условиях, позволяет эффективно удалять растворитель из материалов, не допуская возникновения капиллярных сил [1,2]. Такой эффект достигается в следствии того, что изопропиловый спирт неограниченно растворим в сверхкритическом углекислом газе, вытесняется им из пор, при этом не возникает граница раздела фаз, что предотвращает схлопывание пор. Благодаря этому аэрогели обладают такими уникальными свойствами, как низкий коэффициент теплопроводности, высокие шумоизоляционные характеристики, низкую плотность, низкий показатель преломления света, и высокую удельную площадь поверхности [3,4].

В следствии этого аэрогели находят применение в различных областях промышленности. Так, например, органические аэрогели из нетоксичных для человека веществ могут использоваться в медицине и фармацевтике в качестве матриц-носителей активных веществ и лекарственных форм [5]. Неорганические аэрогели, например, на основе диоксида кремния, применяются при производстве теплоизоляционных материалов, сорбентов, газовых датчиков [6–8].

В данной работе исследовалось получение аэрогелей на основе диоксида титана – материалов, объединяющих свойства как диоксида титана, так и аэрогелей. Предполагается, что получение материалов с подобным сочетанием свойств, позволит существенно повысить эффективность их

использования, в сравнении с чистым порошком диоксида титана. Поставленная задача позволит получить материалы нового поколения, а её решение внесёт большой вклад в науку о функциональных материалах. Решению данной задачи и посвящена текущая работа, в рамках которой были получены образцы аэрогелей из диоксида титана, приведена их физико-химическая характеристика, и оценка полученных образцов.

Диоксиды титана при комнатной температуре проявляют полупроводниковые свойства, являясь проводниками р-типа [9]. Аэрогели, чьей основой является диоксида титана так же наследуют и свойства диоксида титана. Благодаря этому аэрогели на основе диоксида титана являются перспективными материалами для производства электронных устройств и новых гибридных солнечных панелей (ячейки Гретцеля) [9–11]. Вторым, не менее важным для промышленности свойством данных материалов является их фотокаталитическая активность [12]. Под действием света на поверхности диоксида титана формируются пероксидные радикалы, являющиеся сильными окислителями, которые применяются в процессах связанных с доокислением веществ. В присутствии перекиси, органической или неорганической, титан склонен к образованию нестойких пероксидных комплексов [13]. В следствии этого диоксид титана находит своё применение в различных методах очистки газообразных и жидких продуктов от примесей, окислении угарного газа до углекислого и селективном получении эпоксидов из алкенов [14–17].

**Экспериментальная часть**

Получение аэрогелей на основе оксида титана происходило в два этапа: синтез алкорогелей с помощью одноэтапного золь-гель процесса [18] и их последующая сверхкритическая сушка. В качестве прекурсора был выбран тетраизопропоксититан

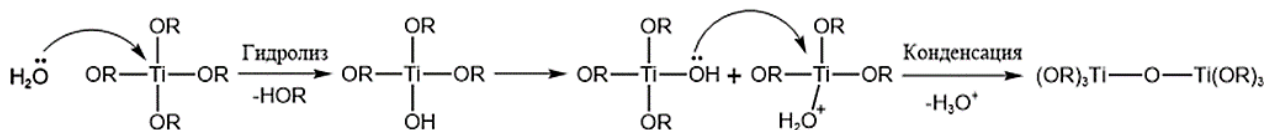


Рис. 10. Механизм кислотно-катализируемого гелеобразования, инициируемый гидролизом

Для получения гелей предварительно подготавливаются два раствора: первый состоит из ТТiР и iPrOH с мольным соотношением 1 : 9,6, второй – iPrOH : H<sub>2</sub>O : HCl = 9,8 : 2,46 : 0,144 моль соответственно. Затем растворы смешивали в течении 15 минут на магнитной мешалке, после чего разливали по цилиндрическим формам объёмом 5 мл. Растворы выдерживали в течении 24 часов для полного протекания реакций и получения монолитных гелей в форме цилиндров. Затем проводилась замена растворителя в гелях для отмывки от непрореагировавших веществ и минимизации количеств остаточной воды. Для этого гели трижды с интервалом 24 часа перемещали в чистый iPrOH. Объёмное отношение геля к растворителю составляло 1 : 4. В завершении проводилась сверхкритическая сушка алкогелей для получения аэрогелей на основе диоксида титана. Схема установки для сверхкритических процессов представлена на рисунке 2.

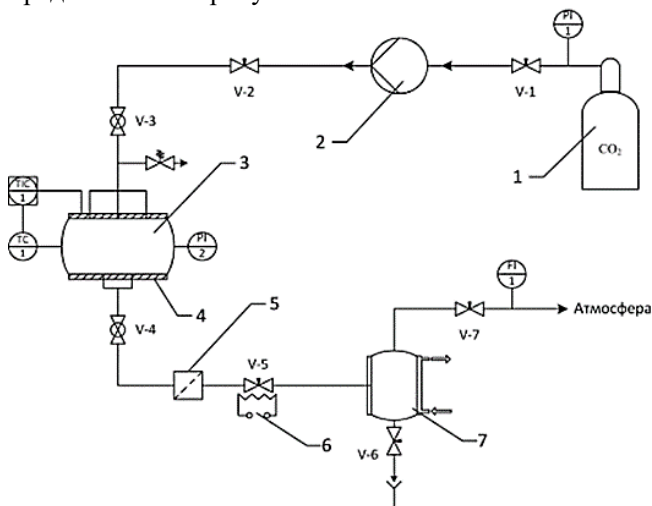


Рис. 11. Схема установки для сверхкритической сушки: 1 – баллон с жидким CO<sub>2</sub>; 2 – жидкостной мембранный насос; 3 – реактор высокого давления; 4 – нагревательная рубашка; 5 – фильтр; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой; PI – манометр; TI – терморегулятор; TC – термометр; FI – расходомер

Процесс сверхкритической сушки проводился в аппарате объёмом 250 мл при температуре 40 °С, давлении 120 атм и расходе углекислого газа 500 г/ч.

Сушка включает в себя следующие этапы:

(ТТiР), в качестве растворителя – изопропиловый спирт (iPrOH), катализатором являлся водный раствор соляной кислоты (HCl). Механизм процесса кислотно-катализируемого гелеобразования представлен на рисунке 1.

- Загрузка образцов, герметизация оборудования.
- Повышение давления в реакторе.
- Выдерживание аппарата в течении 20 минут при оптимальных параметрах процесса для достижения равновесия (без расхода углекислого газа).
- Сверхкритическая сушка, в ходе которой происходило вытеснение растворителя в свободный объём аппарата сверхкритическим диоксидом углерода с постепенным транспортом в сепаратор. Углекислый газ поступает в атмосферу, а растворитель в слив.
- Разгерметизация аппарата и извлечение образцов.

**Результаты и обсуждение**

Аналитическим методом для исследования морфологии поверхности образца была выбрана сканирующая электронная микроскопия (SEM), для элементного анализа использовалась энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX), азотная порометрия использовалась для анализа распределения пор по размерам, площади удельной поверхности и гелиевая пикнометрия для анализа плотности. SEM и EDX были выполнены на сканирующем (растровом) электронном микроскопе JSM 6510 LV + SSD X-MAX в комплекте с приставкой зондового микроанализа и напылительной установкой (JEOL), гелиевая пикнометрия проводилась на с помощью прибора AccuPyc 1340, Micromeritics Instrument, перечисленное оборудование было предоставлено ЦКП РХТУ. Азотная порометрия проводилась на анализаторе удельной поверхности NOVA 2200e от Quantachrome, оборудование было предоставлено кафедрой химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева.

При помощи EDX в образцах был обнаружен углерод, а в соотношении кислород : титан = 3.53 : 1, это может являться свидетельством того, что гидролиз в полученных образцах происходил не полностью. Такой результат может быть связан с недостатком воды в золь-гель процессе, так как по стехиометрии реакции для полного гидролиза необходимо 4 моль воды на 1 моль прекурсора. Однако, при использовании указанного мольного соотношения невозможно добиться однородной структуры геля и равномерного перемешивания

смеси, так как при избытке воды наблюдается стремительное гелеобразование в течении 20 секунд. Для предотвращения подобной проблемы предполагается разработать новую методику, позволяющую работать с избытком воды в реакционной системе.

Удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу BET, полученных образцов составила 566.77 м<sup>2</sup>/г. Расчёт по методу ВЖ показал, что полученный образец имеет средний диаметр пор равный 22 нм и объем пор 3.33 см<sup>3</sup>/г. А плотность, полученная согласно результатам гелиевой пикнометрии, равна

2.4 г/см<sup>3</sup>. Полученные данные свидетельствуют о том, что полученный материал имеет физико-химические характеристики, удовлетворяющие предъявленные требования качества. Изотермы адсорбции/десорбции приведены на рисунке 4.

Петли гистерезиса можно отнести к типу H1. Данный тип характерен для пористой структуры, состоящей из сферических частиц близкого размера. При данном виде петли гистерезиса поры в образцах имеют форму, близкую к цилиндрической, указанные данные подтверждаются результатами SEM, представленными на рисунке 3, на которых отчётливо видны сферические гранулы диоксида титана.

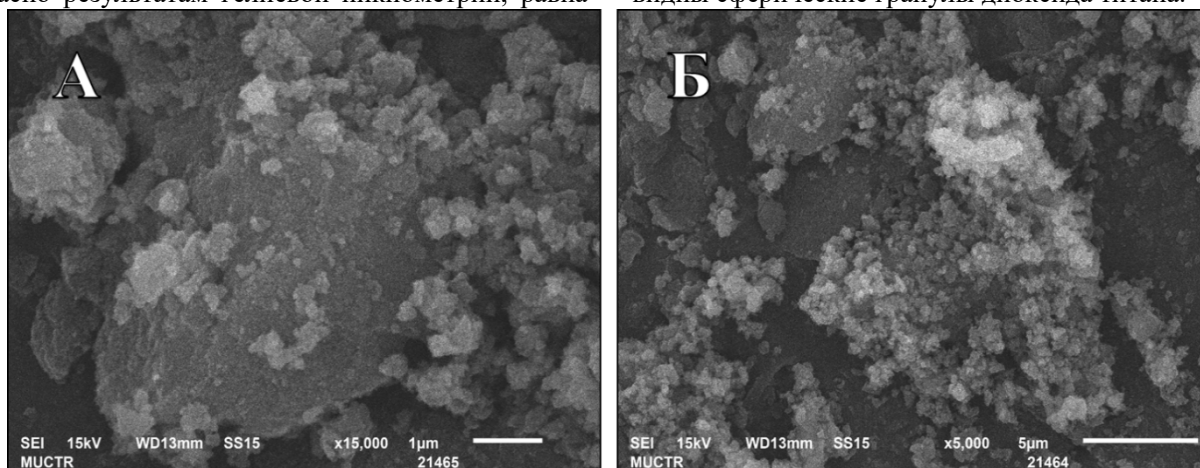


Рис. 12. Снимки поверхности образцов полученные благодаря SEM: А – увеличение x15000; Б- увеличение x5000

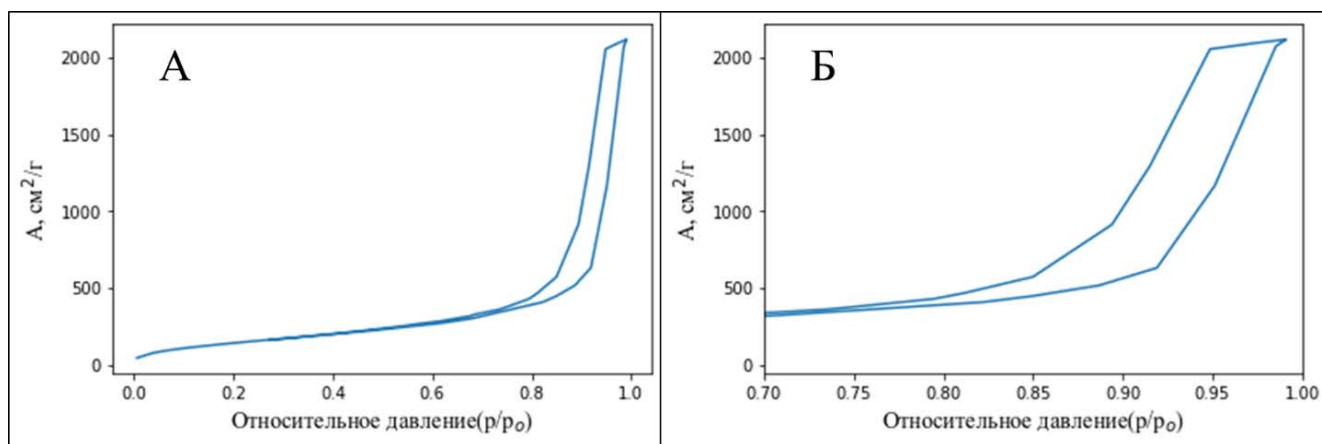


Рис. 13. Изотермы адсорбции/десорбции азота для полученных образцов; А – в диапазоне P/P<sub>0</sub> = 0-1.0; Б – в диапазоне P/P<sub>0</sub> = 0.7-1.0

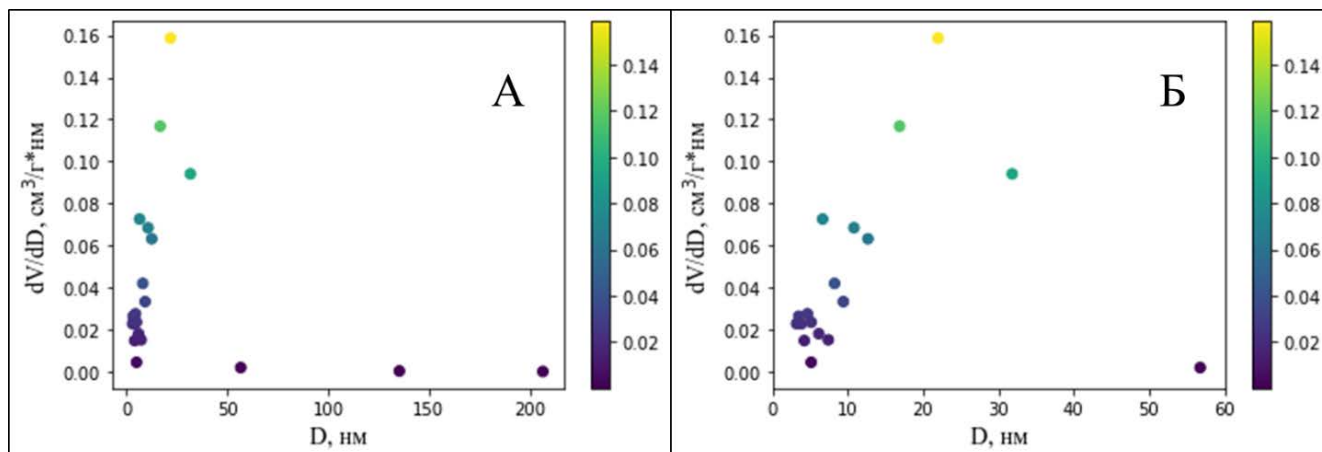


Рис. 14. Графики распределения пор по размерам: А - в диапазоне = 0-200 нм; Б - в диапазоне = 0-60 нм

На рисунке 5 приведены графики распределения пор по размерам из которого видно, что полученный материал имеет мезопоры. В образце преобладают поры диаметром 20-25 нм.

Полученные в данной работе результаты показывают возможность синтеза аэрогелей на основе диоксида титана требуемого качества. Однако, необходима дальнейшая работа по совершенствованию методики получения и изучению влияния параметров золь-гель процесса на физико-химические и структурные характеристики получаемых материалов.

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

### Список литературы

1. Ismail A.A., Ibrahim I.A. Impact of supercritical drying and heat treatment on physical properties of titania/silica aerogel monolithic and its applications // *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 346, № 1. P. 200–205.
2. Menshutina N. et al. Intensification methods of supercritical drying for aerogels production // *Drying Technology*. 2021. Vol. 40. P. 1–14.
3. Hüsing N., Schubert U. Aerogels—airy materials: chemistry, structure, and properties // *Angewandte Chemie International Edition*. Wiley Online Library, 1998. Vol. 37, № 1–2. P. 22–45.
4. Dias G.M.V. et al. Preparation and electrochemical capacitance of high surface area TiO<sub>2</sub>–RuO<sub>2</sub> aerogels // *Open Ceramics*. 2021. Vol. 8. P. 100196.
5. Zhang W. et al. A multifunctional chitosan composite aerogel for PPCPs adsorption // *Carbohydrate Polymers*. 2022. Vol. 298. P. 120102.
6. Chen B. et al. High efficient adsorption for thorium in aqueous solution using a novel tentacle-type chitosan-based aerogel: Adsorption behavior and mechanism // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022. Vol. 222. P. 1747–1757.
7. Li X. et al. Water stable MIL-101(Cr)/polyacrylonitrile/agarose aerogel for efficient 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. P. 130519.
8. Mazrouei-Sebdani Z. et al. Multiple assembly strategies for silica aerogel-fiber combinations – A review // *Materials & Design*. 2022. Vol. 223. P. 111228.
9. Nowotny M.K. et al. Observations of p-type semiconductivity in titanium dioxide at room temperature // *Materials Letters*. 2010. Vol. 64, № 8. P. 928–930.
10. Sakka S. Special Issue on “Sol-Gel Processed TiO<sub>2</sub>-Based Materials for Solar Cells, Photocatalysts and Other Applications” // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2001. Vol. 22, № 1. P. 5–5.
11. Song L. et al. Solar Cells: A Low Temperature Route toward Hierarchically Structured Titania Films for Thin Hybrid Solar Cells (Adv. Funct. Mater. 39/2016) // *Advanced Functional Materials*. 2016. Vol. 26, № 39. P. 7196–7196.
12. Schneider J. et al. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials // *Chemical reviews*. 2014. Vol. 114.
13. Hutter R., Mallat T., Baiker A. Titania Silica Mixed Oxides: II. Catalytic Behavior in Olefin Epoxidation // *Journal of Catalysis*. 1995. Vol. 153, № 1. P. 177–189.
14. Ameta R. et al. Chapter 6 - Photocatalysis // *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment* / ed. Ameta S.C., Ameta R. Academic Press, 2018. P. 135–175.
15. Wu J. et al. Regulating photocatalysis by the oxidation state of titanium in TiO<sub>2</sub>/TiO // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. Vol. 613. P. 616–624.
16. Smeets V., Gaigneaux E.M., Debecker D.P. Titanosilicate Epoxidation Catalysts: A Review of Challenges and Opportunities // *ChemCatChem*. 2022. Vol. 14, № 1.
17. Denkwitz Y. et al. Mesoporous Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts for Low Temperature CO Oxidation // *Catal Lett*. 2007. Vol. 119, № 3. P. 199–208.
18. Bernardes J. et al. Novel modified nonalkoxide sol–gel synthesis of multiphase high surface area TiO<sub>2</sub> aerogels for photocatalysis // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020. Vol. 94.



УДК 544.022.8220

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

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА 3D-ПЕЧАТИ

Окишева Мария Константиновна – бакалавр 4-го курса кафедры кибернетики химико-технологических процессов; mashok.mo@gmail.com.

Абрамов Андрей Александрович – аспирант 1-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.

*С целью определения состава материалов на основе альгината натрия для реализации процесса 3D-печати проведены комплексные реологические исследования, которые включают определение значения динамической вязкости, типа течения и наличия тиксотропных свойств. Изучено влияние концентрации альгината натрия и сшивающего агента на реологические характеристики материалов. Определено, что для реализации процесса 3D-печати наиболее подходящим является материал, содержащий 2 масс.% альгината натрия и 0,2 масс.% хлорида кальция и характеризующийся вязкостью 1032,4 Па·с.*

*Ключевые слова: 3D-печать, альгинат натрия, сшивающий агент, реологические свойства.*

## DETERMINATION OF THE MATERIALS COMPOSITION BASED ON SODIUM ALGINATE FOR THE 3D PRINTING PROCESS

Okisheva M.K., Abramov A.A., Tsygankov P.Y.

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

*In order to determine the materials composition based on sodium alginate for the 3D printing process, complex rheological studies of these materials were carried out. It included determining the value of dynamic viscosity, the flow type, and the presence of thixotropic properties. The influence of the sodium alginate and the crosslinking agent concentration on the materials rheological characteristics has been studied. It has been determined that the most suitable material for the 3D printing process is a material containing 2 wt.% sodium alginate and 0.2 wt.% calcium chloride and characterized by a viscosity of 1032.4 Pa·s.*

*Key words: 3D printing, sodium alginate, crosslinking agent, rheological properties.*

### Введение

Среди всех существующих технологий 3D-печати в настоящее время в медицине и фармацевтической промышленности наиболее широкое распространение находит прямая гелевая печать или биопечать [1]. Данная технология предполагает экструзию вязких материалов на поверхность рабочей области 3D-принтера с последующим гелеобразованием материалов за счет различных механизмов. Прямая гелевая печать является экономически эффективным способом производства персонализированных изделий для медицины и фармацевтической промышленности, поскольку аддитивный подход позволяет изготавливать объекты по их 3D-модели без ограничений по геометрии. Однако технология прямой гелевой печати имеет ряд недостатков. Качество печати изделия зависит от множества факторов, наиболее существенными из которых являются реологические особенности материала, используемого для реализации технологии. Материал должен быть достаточно вязким, чтобы сохранять трехмерную форму объекта в процессе послойного нанесения, но в то же время вязкость материала не должна препятствовать реализации процесса трехмерной печати [2]. Такими свойствами обладают материалы, характеризующиеся псевдопластичным типом

течения и наличием тиксотропных свойств [3]. Псевдопластичность обеспечивает снижение вязкости материала при воздействии сдвиговых напряжений, в то время как тиксотропные свойства обеспечивают восстановление вязкости после снятия сдвиговых напряжений.

Альгинат натрия является одним из востребованных материалов в области медицины и фармацевтической промышленности. Доступность, экологичность, хорошая биосовместимость, способность к биологическому разложению и отсутствие токсичности, способствуют широкому использованию альгината натрия в данных областях. В ряде исследований [4, 5] приводится обоснование использования данного материала для получения персонализированных имплантатов мягких тканей, а также скаффолдов для роста клеток. За счет своей способности к формированию гелей в физиологических жидкостях данный материал способствует активной пролиферативной активности клеток и васкуляризации тканей. Помимо этого, авторами работы [6] было показано, что растворы альгината натрия обладают псевдопластичностью и хорошими тиксотропными свойствами, что позволяет использовать материалы на основе данного полимера для реализации процесса трехмерной печати.

В данной работе представлены результаты

экспериментальных исследований, направленных на определение состава материалов на основе альгината натрия для реализации процесса прямой гелевой печати. Определение состава осуществлялось на основе комплексных реологических исследований материалов на основе альгината натрия, которые включали в себя определение динамической вязкости, типа течения материалов, а также выявление наличия тиксотропных свойств.

### Экспериментальная часть

С целью исследования влияния концентрации альгината натрия (SigmaAldrich, CAS 9005-38-3) на реологические свойства растворов использовался диапазон от 2 до 9 масс.%. Растворы с концентрацией альгината натрия меньше 2 масс.% характеризуются низкими значениями вязкости (менее 0,8 Па·с). Такие значения вязкости делают невозможным использование растворов с концентрацией полимера меньше 2 масс.% при реализации процесса прямой гелевой печати, поскольку происходит растекание материала при послойном формировании объекта. У растворов с содержанием альгината натрия выше 9 масс.% наблюдается явление «срыва течения». Данное явление проявляется резким уменьшением значения вязкости с увеличением скорости сдвига при постоянном значении напряжения сдвига. Это объясняется разрывом адгезионных и когезионных связей. Данное явление препятствует реологическим исследованиям материалов, а также использованию их при реализации трехмерной печати.

Процесс получения растворов альгината натрия заключался в растворении порошка альгината натрия в дистиллированной воде с использованием ротор-статорного гомогенизатора на скорости 9000 об/мин в течение 5 минут. После полного растворения альгината натрия и получения раствора заданной концентрации проводилось центрифугирование материала со скоростью 4200 об/мин в течение 2 мин для образования гомогенной системы.

Реологические свойства полученных материалов исследовались с использованием ротационного реометра AntonPaar MCR302 (Австрия). Измерения были выполнены с помощью измерительного узла плоскость-плоскость с диаметром 50 мм. Для всех материалов проводилось термостатирование измерительного узла до установления температуры 25°C. Реологические исследования включали в себя определение динамической вязкости, типа течения материалов, а также выявление наличия тиксотропных свойств.

Определение значения динамической вязкости материалов проводилось при постоянной минимальной скорости сдвига, равной 0,01 с<sup>-1</sup>. По результатам исследования была выявлена зависимость динамической вязкости раствора от концентрации альгината натрия, представленная в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость вязкости раствора от концентрации альгината натрия

Концентрация альгината натрия, масс.%	2	3	4	5	6	7	8	9
Вязкость, Па·с	0,8	1,8	5,7	8,1	24,6	44,8	67,1	118,6

Вязкость раствора альгината натрия определяется концентрацией полимера в растворе. Рост концентрации альгината натрия приводит к увеличению вязкости раствора, что обусловлено увеличением количества запутанных полимерных цепей.

Одним из факторов, определяющих возможность использования материала для изготовления изделий с помощью аддитивных технологий, является тип течения. Выделяют ньютоновский и неньютоновский типы течения жидкости. Ньютоновская жидкость характеризуется отсутствием зависимости вязкости от сдвиговых напряжений. Неньютоновские жидкости, в свою очередь, подразделяются на дилатантные, пластичные и псевдопластичные. Дилатантный тип течения характеризуется способностью материала увеличивать вязкость с увеличением сдвиговых напряжений, пластичный и псевдопластичный – уменьшать вязкость с увеличением сдвиговых напряжений. Для реализации процесса трехмерной печати исходный материал должен характеризоваться псевдопластичным типом течения, поскольку при экструзии вязкость материала должна уменьшаться для беспрепятственного продавливания «чернил».

С целью определения типа течения материала необходимо оценить влияние сдвиговых воздействий на реологические характеристики материала. Для этого проводилось испытание на реометре при постоянном увеличении скорости сдвига от 0,01 с<sup>-1</sup> до 100 с<sup>-1</sup>. По результатам данного измерения были построены кривые течения и зависимости вязкости от скорости сдвига (рис. 1). Кривые течения отражают зависимость сдвиговых напряжений, возникающих в материале, от значения скорости сдвига, прикладываемой на образец в процессе испытания.

Все исследуемые растворы альгината натрия характеризуются нелинейным увеличением напряжения сдвига (рисунок 1(a)) и уменьшением значения вязкости (рисунок 1(b)) с ростом скорости сдвига, что характерно для жидкостей с псевдопластичным типом течения. Это свойство определяется наличием длинных полимерных цепей и жесткостью гидратированных молекул. При низких скоростях сдвига молекулы случайно ориентированы в объеме раствора, но при ее увеличении молекулы начинают ориентироваться параллельно относительно друг друга. Таким образом, при увеличении скорости сдвига вязкость будет уменьшаться.

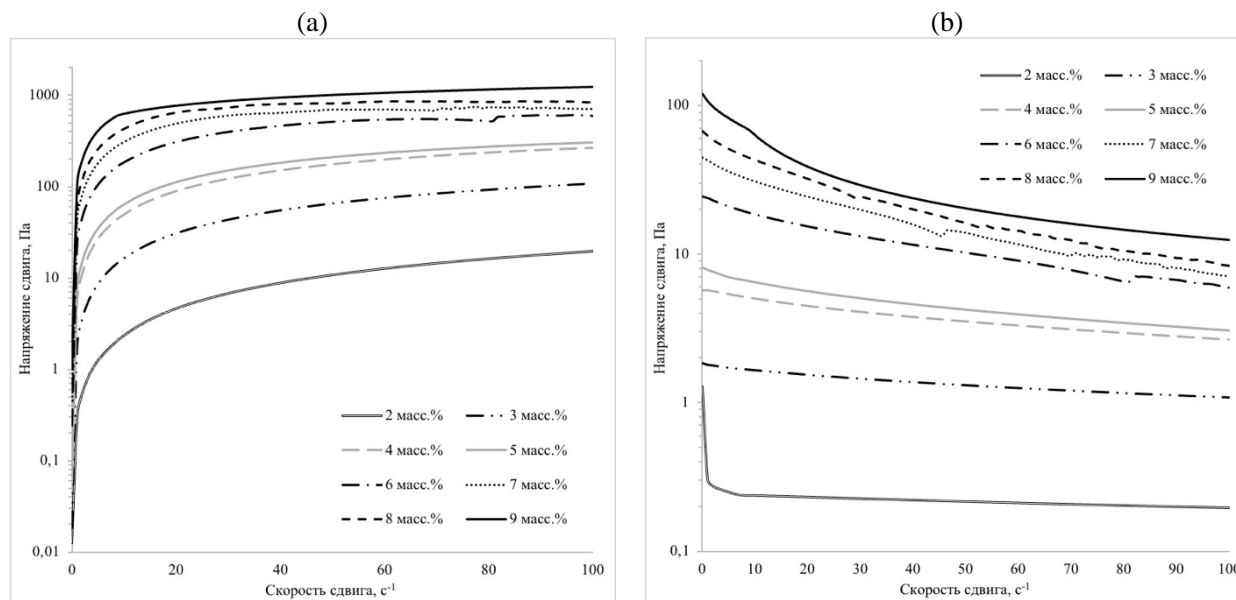


Рис 1. (а) Кривые течения исследуемых растворов альгината натрия; (б) Зависимость вязкости от скорости сдвига для исследуемых растворов альгината натрия

Одним из наиболее важных свойств материала, используемого для получения изделий с помощью аддитивных технологий, является наличие тиксотропных свойств. У материала, обладающего тиксотропными свойствами, при воздействии внешней нагрузки наблюдается уменьшение вязкости материала за счет разрушения его структуры, а после снятия нагрузки следует этап восстановления, в ходе которого происходит увеличение вязкости за счет частичного или полного восстановления структуры. При реализации процесса трехмерной печати материалы, подвержены сдвиговым напряжениям во время экструзии на рабочую область 3D-принтера. Поэтому тиксотропные свойства материалов являются определяющим фактором при выявлении возможности их использования для реализации процесса 3D-печати, так как после проведения процесса печати необходимо сохранение формы и

отсутствие растекания по поверхности рабочей области.

Для количественной оценки тиксотропных свойств материалов на основе альгината натрия было проведено исследование, которое включало в себя постепенное увеличение скорости сдвига от 0,01 с<sup>-1</sup> до 100 с<sup>-1</sup> с последующим уменьшением от 100 с<sup>-1</sup> до 0,01 с<sup>-1</sup>. Результатом исследования являются кривые тиксотропии, которые строятся в координатах напряжение сдвига-скорость сдвига. Данные кривые формируют петлю гистерезиса, по величине площади которой проводилась количественная оценка тиксотропных свойств. Чем меньше площадь петли гистерезиса, тем лучше происходит восстановление структуры материала после снятия сдвиговых напряжений, и, следовательно, лучше выражены тиксотропные свойства. В таблице 2 приведены результаты расчета площади гистерезиса для каждого исследуемого раствора.

Таблица 2. Зависимость площади петли гистерезиса тиксотропии от концентрации альгината натрия

Концентрация альгината натрия, масс.%	2	3	4	5	6	7	8	9
Площадь петли гистерезиса	9,5	133,7	176,5	487,3	2631,9	14868,1	20154,9	38606,3

Из полученных данных можно сделать вывод, что тиксотропные свойства лучше выражены у раствора с концентрацией 2 масс.%. Однако вязкость данного раствора является недостаточной для обеспечения послойного формирования трехмерного объекта в процессе печати. Использование для реализации трехмерной печати раствора с концентрацией 9 масс.% как более вязкого раствора невозможно, поскольку тиксотропные свойства данного материала выражены слабо, что также приведет к растеканию материала в процессе послойного формирования, поскольку вязкость материала после экструзии не восстановится до исходного значения. Таким образом, необходимо модифицировать раствор с концентрацией альгината натрия 2 масс.%, с целью увеличения его вязкости. Для этого была рассмотрена

модификация раствора путем частичной сшивки альгината натрия за счет использования низких концентраций сшивающего агента.

В качестве сшивающего агента был выбран хлорид кальция. С целью определения концентрации сшивающего агента, необходимой для достижения наиболее подходящих реологических свойств для реализации прямой гелевой печати, исследовался следующий диапазон концентраций сшивающего агента (CaCl<sub>2</sub>): 0 масс.%; 0,05 масс.%; 0,10 масс.%; 0,15 масс.%; 0,20 масс.%; 0,25 масс.%; 0,30 масс.%.

Процесс получения гелевых материалов на основе частично сшитого раствора альгината натрия включает в себя три стадии. В дистиллированной воде растворялось заданное количество хлорида кальция при перемешивании на ротор-статорном

гомогенизаторе на скорости 6500 об/мин в течение 2 мин. После этого в полученный раствор с использованием ротор-статорного гомогенизатора диспергировался альгинат натрия для получения 2 масс.% раствора в течение 5 мин со скоростью 13000 об/мин. Данный этап необходим для обеспечения равномерной частичной сшивки полимера по всему объему материала. Последним этапом получения раствора частично сшитого альгината натрия является центрифугирование со скоростью 4200 об/мин в течение 2 мин с целью получения гомогенной системы.

Реологические исследования материалов на основе частично сшитого альгината натрия включали в себя определение динамической вязкости, типа течения материалов, а также выявление наличия тиксотропных свойств. Исследования проводились при тех же условиях, что и для растворов чистого альгината натрия.

По результатам исследования была определена динамическая вязкость исследуемых растворов частично сшитого альгината натрия (таблица 3).

Таблица 3. Зависимость вязкости раствора частично сшитого альгината натрия от концентрации сшивающего агента

Концентрация хлорида кальция, масс. %	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
Вязкость, Па·с	0,8	0,8	69,6	850,4	1032,4	825,9	386,9

Повышение концентрации сшивающего агента приводит к формированию более вязкой системы. Раствор с концентрацией хлорида кальция 0,2 масс.% характеризуется наибольшей вязкостью, которая при дальнейшем увеличении содержания хлорида кальция снижается. Такое снижение вязкости обуславливается разделением фаз и образованием микрочастиц геля.

Реологические исследования растворов частично сшитого альгината натрия показали, что добавление сшивающего агента и образование частичной сшивки не влияет на характер течения материалов – все исследуемые растворы характеризуются псевдопластичным типом течения.

Для количественной оценки тиксотропных свойств были получены кривые тиксотропии для каждого исследуемого раствора, частично сшитого альгината натрия. Зависимость площади петли гистерезиса тиксотропии от концентрации сшивающего агента в растворе представлена в таблице 4.

Таблица 4. Зависимость площади петли гистерезиса тиксотропии от концентрации сшивающего агента

Концентрация хлорида кальция, масс. %	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
Площадь петли гистерезиса	9,4	89,9	410,3	4167,6	2374,2	610,4	325,1

Наилучшие тиксотропные свойства демонстрируют растворы с концентрациями сшивающего агента, равными 0 масс.% и 0,05 масс.%. Однако вязкость данных материалов не позволяет производить послойное формирование трехмерного объекта в процессе 3D-печати, что препятствует использованию их при реализации технологии прямой гелевой печати. Растворы с содержанием сшивающего агента 0,25 масс.% и 0,30 масс.% также имеют хорошую способность к восстановлению, однако в данных материалах происходит образование микрочастиц геля. Раствор с концентрацией хлорида кальция 0,15 масс.% характеризуется худшими тиксотропными свойствами среди исследуемых материалов, что также исключает возможность использования данного материала для осуществления процесса прямой гелевой печати. Материал на основе частично сшитого альгината натрия с содержанием 0,20 масс.% сшивающего агента характеризуется средней способностью к восстановлению, но в то же время при реализации технологии прямой гелевой печати данный материал будет обеспечивать как беспрепятственный процесс экструзии раствора на рабочую область 3D-принтера, так и формирование трехмерного объекта без растекания материала. Это достигается за счёт увеличения вязкости раствора с помощью частичной сшивки почти в 1300 раз по сравнению с чистым альгинатом натрия концентрацией 2 масс.%. При этом частичная сшивка альгината натрия и увеличение вязкости не повлияли критически на тиксотропные свойства материала. Тиксотропные свойства сохранились на достаточно высоком уровне по сравнению с тиксотропными свойствами самого высоковязкого раствора чистого альгината натрия (9 масс.%).

С использованием материала с концентрацией альгината натрия 2 масс.% и хлорида кальция 0,20 масс.% реализован процесс прямой гелевой печати. Трёхмерная печать проводилась с использованием 3D-принтера FlyingBear P905. Полученное изделие представлено на рисунке 2.



Рис. 2. Результат реализации процесса прямой гелевой печати с использованием раствора частично сшитого альгината натрия с концентрацией сшивающего агента 0,20 масс.%.

По результатам реализации процесса прямой гелевой печати можно сделать вывод, что выбранный материал имеет необходимые реологические характеристики, поскольку позволяет производить беспрепятственную экструзию на рабочую область

3D-принтера и осуществлять послойное формирование изделия без растекания и обрушения.

### Заключение

В ходе работы проведены комплексные реологические исследования растворов альгината натрия различной концентрации, которые включали в себя определение значения динамической вязкости, типа течения материалов и количественная оценка их тиксотропных свойств. По результатам исследования определено, что растворы альгината натрия не зависимо от концентрации обладают псевдопластичным поведением, что не исключает возможность использования данных материалов для реализации процесса прямой гелевой печати. На основании результатов количественной оценки тиксотропных свойств установлено, что наилучшими тиксотропными свойствами обладает раствор с концентрацией 2 масс.%. Однако данный раствор характеризуется вязкостью 0,8 Па·с, что не позволяет использовать его для реализации процесса трёхмерной печати, поскольку низкое значение вязкости приведёт к растеканию материала в процессе формирования изделия. Использование более концентрированных растворов альгината натрия, обладающих большей вязкостью, также невозможно, поскольку тиксотропные свойства материалов ухудшаются с ростом концентрации полимера, поэтому такие растворы обладают низкой способностью к восстановлению вязкости после экструзии.

С целью достижения необходимых реологических характеристик раствора с концентрацией альгината натрия 2 масс.% была проведена частичная сшивка данного раствора низкими концентрациями сшивающего агента. Реологические исследования частично сшитых растворов альгината натрия показали, что все исследуемые растворы характеризуются псевдопластичностью. Для реализации трёхмерной печати наиболее подходящим является раствор с концентрацией сшивающего агента 0,20 масс.%. Концентрации хлорида кальция 0-0,10 масс.% не обеспечивают значения вязкости раствора, необходимого для послойного формирования изделия. Раствор с концентрацией сшивающего агента 0,15 масс.% характеризуется худшими тиксотропными свойствами из рассматриваемого диапазона концентраций, а растворы с концентрацией 0,25 и 0,30 масс.% характеризуются наличием микрочастиц геля, поэтому данные материалы не могут быть использованы для реализации прямой гелевой печати. Добавление 0,20 масс.% хлорида кальция к 2 масс.% раствору альгината натрия увеличивает вязкость материала практически в 1300 раз (1032,4 Па·с), что

обеспечивает возможность послойного формирования трёхмерного изделия в процессе прямой гелевой печати. При этом такое увеличение вязкости приводит к небольшому снижению способности материала к восстановлению вязкости после приложения сдвиговых напряжений. Однако ухудшение тиксотропных свойств при добавлении сшивающего агента намного меньше, чем при увеличении концентрации альгината натрия, и не является критичным для реализации процесса трёхмерной печати.

Реализован процесс прямой гелевой печати с использованием частично сшитого раствора альгината натрия с концентрацией полимера 2 масс.% и сшивающего агента 0,20 масс.%. Продемонстрировано, что использование выбранного материала позволяет реализовывать процесс послойного формирования трёхмерного изделия без растекания и разрушения объекта.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ\_2022\_006.*

### Список литературы

1. Jeon H., Kang K., Park S. A., Kim W. D., Paik S. S., Lee S.-H., Jeong J., Choi D. J. Generation of multilayered 3D structures of HepG2 cells using a bio-printing technique // Gut liver. – 2017. – vol. 11, no. 1. – pp. 1-21.
2. Ebers L.-S., Laborie M.-P. Direct ink writing of fully bio-based liquid crystalline lignin/hydroxypropyl cellulose aqueous inks: optimization of formulations and printing parameters // ACS Applied Bio Materials. – 2020. – vol. 3, no. 10. – pp. 6897-6907.
3. Bom S., Ribeiro R., Ribeiro H. M., Santos C., Marto J. On the progress of hydrogel-based 3D printing: correlating rheological properties with printing behaviour // International Journal of Pharmaceutics. – 2022. – pp. 12-27.
4. Liu M., Zeng X., Ma C., Yi H., Ali Z., Mou X., Li S., Deng Y., He N. Injectable hydrogels for cartilage and bone tissue engineering // Bone research. – 2017. – vol. 5, no. 1. – pp. 1-20.
5. Kim Y., Kang K., Yoon S., Kim J. S., Park S. A., Kim W. D., Lee S. B., Ryu K.-Y., Jeong J., Choi D. Prolongation of liver-specific function for primary hepatocytes maintenance in 3D printed architectures // Organogenesis. – 2018. – vol. 14, no. 1. – pp. 1-12.
6. Menshutina N., Abramov A., Tsygankov P., Lovskaya D. Extrusion-Based 3D Printing for Highly Porous Alginate Materials Production // Gels. – 2021. – vol. 7, no. 3. – pp. 92.

УДК 665+622.276+338.262.2

Ренжина В.И., Меньшова И.И., Аверина Ю.М.

## НОРМАТИВНО-ПРАВОВОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА НА ПРИОБНИНСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ В ХАНТЫ-МАНСИЙСКОМ АВТОНОМНОМ ОКРУГЕ

**Ренжина Валерия Игоревна**, студентка 1 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: [valeriarenzhina@gmail.com](mailto:valeriarenzhina@gmail.com);

**Меньшова Ирина Игоревна**, к.т.н., доцент кафедры Логистики и экономической информатики

**Аверина Юлия Михайловна**, к.т.н., доцент, заведующая кафедрой логистики и экономической информатики

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

*Проведен анализ Государственных документов о развитии нефтяной промышленности в России и Ханты-Мансийском автономном округе (ХМАО.) Ханты-Мансийский автономный округ - один из стратегических регионов. Рассмотрен пакет документов по развития нефтедобывающей промышленности на период до 2030 года.*

**Ключевые слова:** государственные документы, развитие, нефтяная промышленность, субсидии, инвестсоглашение.

## REGULATORY SUPPORT FOR THE FORMATION OF A PETROCHEMICAL CLUSTER AT THE PRIOBNINSKOYE FIELD IN THE KHANTY-MANSIYSK AUTONOMOUS OKRUG

Renzhina V.I, Menshova I.I., Averina U.M.

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

*The analysis of State documents on the development of the oil industry in Russia and the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug (KhMAO) was carried out. The Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug is one of the strategic regions. A package of documents on the development of the oil industry for the period up to 2030 was considered.*

**Key word:** government documents, development, oil industry, subsidies, investment agreement.

В последние годы существует множество государственных программ развития Российской Федерации на различные периоды времени. Отдельного внимания заслуживает нефтедобывающая промышленность, как одна из драйверов Российской экономики. В настоящее время стоит уделить особое внимание сибирским нефтяным месторождениям, как самым богатым. Однако, несмотря на существующие точки нефтедобычи и нефтегазоперерабатывающие заводы, инфраструктура в данном регионе недостаточно хорошо развита, что выливается в малый приток рабочего населения.

Особое внимание уделено Приобнинскому месторождению в Ханты-Мансийском автономном округе (ХМАО) – Югре, так как на данном месторождении уже расположены три крупные нефтедобывающие компании.

При анализе документации по развитию нефтегазохимического комплекса в Российской Федерации и, в частности, документы по развитию по Ханты-Мансийском автономному округу (ХМАО, Югра) были найдены и проанализированы следующие постановления:

- План развития нефтегазохимического комплекса (НГХК) в России на период до 2025 г. («Дорожная карта») [1];
- Государственная программа развития промышленности и повышения ее конкурентоспособности (2013–2030 гг.) [2];

- Генеральная схема развития нефтяной отрасли на период до 2035 г. [3];
- Постановление правительства ХМАО от 31 октября 2021 г №474-п «Развитие промышленности и туризма» [4];
- Инвестсоглашение о стимулировании добычи нефти на приобском месторождении в ХМАО от 5 февраля 2021 г. [5];
- Публичная декларация государственной программы ХМАО «Воспроизводства и использование природных ресурсов» (на основе постановления Правительства ХМАО от 31 октября 2021 г. №475-п о государственной программе «Воспроизводство и использование природных ресурсов») [6-7];
- Государственная программа ХМАО «Развитие транспортной системы ХМАО на 2018–2025 гг. и на период до 2030 г.» [8].

Вся вышеперечисленная документация включает в себя планы и отчеты по развития нефтедобывающей промышленности в последние и следующие годы, что позволяет говорить об актуальности развития данной отрасли на Приобнинском месторождении.

Основными смежными пунктами по вышеперечисленной документации являются:

- Стимулирование инвестиционной деятельности производителей нефтегазохимической продукции;
- Стабилизация налоговых условий и таможенно-тарифного регулирования;
- Поддержка региональных программ развития;

- Развитие промышленной инфраструктуры и производственной кооперации в субъектах РФ;
- Развитие производства средств производства;
- Предоставление субсидий на возмещение части затрат на возмещение части лизинговых платежей, на реализацию проектов по модернизации и техническому вооружению;
- Обеспечение экологичности и безопасности нефтедобычи [1-8].

В публичной декларации государственной программы ХМАО «Воспроизводство и использование природных ресурсов» были представлены следующие

данные о прошлых и плановых показателях добычи нефти. В таблице 1. представлен планируемый рост объемов добычи нефти из залежей с трудноизвлекаемыми запасами.

В Таблице 2. Представлено планируемое увеличение уровня проектного коэффициента извлечения нефти.

Также в генеральной схеме развития нефтяной отрасли представлены следующие показатели нефтяной отрасли Российской Федерации в период действия данного плана (Таблица 3).

Таблица 1. Увеличение объема нефти из залежей с трудноизвлекаемыми запасами [7]

	2021 г. (план/факт)	2022 г. (план/оценка)	2023 г. (план)	2024 г. (план)	2030 г. (план)
Объем нефти, млн т	57/57	58/58	59	60	65

Таблица 2. Увеличение уровня проектного коэффициента извлечения нефти [7]

	2021 г. (план/факт)	2022 г. (план/оценка)	2024 г. (план)	2030 г. (план)
Коэффициент извлечения нефти	57/57	58/58	60	65

Таблица 3. Основные показатели нефтяной отрасли Российской Федерации [3]

	2015	2035
Добыча нефти с газовым конденсатом, млн т в год	534,1	523-551
Отношение годового прироста запасов нефти к добыче, коэфф	1,37	>1,3
Объем первичной переработки нефти, млн т в год	282,4	230
Экспорт нефти из России, млн т в год	241,8	280-296

Планируемое снижение объемов первичной переработки нефти на 40 млн т в год показывает на желание более экономно расходовать запасы нефти. Данное снижение позволит постепенно заменить техническое оснащение существующих нефтеперерабатывающих заводов, позволяя достичь более ранних целей по снижению загрязнений окружающей среды [9-13].

Отдельно следует отметить инвестсоглашение о стимулировании добычи нефти на приобском месторождении в ХМАО от 5 февраля 2021 г. Сущность данного соглашения заключена в мерах стимулирования добычи на Приобнинском месторождении путем налогового вычета по налогу на добычу полезных ископаемых. В рамках данного соглашения Роснефть, являющаяся одной из трех компаний на вышеуказанном месторождении, берет на себя обязательства по дополнительным инвестициям в развитие нефтяной добычи на Приобском месторождении [5].

### Выводы

Анализ пакета документов показал о довольно четко прослеживаемой цели по развитию нефтяной промышленности, выделении денежных средств из федерального бюджета в виде субсидий, а также повышения инвестиционная привлекательность отрасли, что позволяет уделять ей больше внимания. Развитие промышленной инфраструктуры и производственной кооперации

определяет целесообразность создания кластера на территории Приобнинского месторождения.

### Список литературы:

1. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 28 февраля 2019 г. № 348-р «План мероприятий («Дорожная карта») по развитию нефтегазохимического комплекса в Российской Федерации на период до 2025 года»
2. Государственная программа Российской Федерации от 15 апреля 2014 г. №328 «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности»
3. Приказ Минэнерго России от 6 июня 2011 г. №212 «Генеральная схема развития газовой и нефтяной отрасли на период до 2035 г.»
4. Постановление правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры от 31 октября 2021 года № 474-п о государственной программе Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Развитие промышленности и туризма»
5. Подписано инвестиционное соглашение о стимулировании добычи нефти на Приобском месторождении [Электронный ресурс] // Минфин России. URL: [https://minfin.gov.ru/ru/press-center/?id\\_4=37370-podpisano-investitsionnoe-soglashenie-o-stimulirovani-dobychi-nefti-na-priobskom-mestorozhdenii](https://minfin.gov.ru/ru/press-center/?id_4=37370-podpisano-investitsionnoe-soglashenie-o-stimulirovani-dobychi-nefti-na-priobskom-mestorozhdenii)
6. Государственная программа Ханты-Мансийского автономного округа - Югры от 31

октября 2021г. №475-п «Воспроизводство и использование природных ресурсов»,

7.Публичная декларация государственной программы Ханты-Мансийского автономного округа - Югры от 31 октября 2021г. «Воспроизводство и использование природных ресурсов Югры» на 2022 год»

8.О государственной программе Ханты-Мансийского автономного округа - Югры "Развитие транспортной системы Ханты-Мансийского автономного округа - Югры на 2018–2025 годы и на период до 2030 года"

9.Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Обеспечение и методы оптимизации надежности химических и нефтеперерабатывающих производств – М.: Химия, 1987.–272 с.

10.Мешалкин В.П., Дови В., Стратегия управления цепями поставок химической продукции и устойчивое развитие. – М.: РХТУ, 2003. – 522 с.

11.Мешалкин В.П., Ресурсоэффективные методы энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств: основы теории и наилучшие практические результаты – М.: Химия, 2010. – 393 с.

12.Мешалкин В.П., Дли М.И., Анализ эффективности инновационной деятельности региональных промышленных комплексов северо-западного федерального округа России

13.Алферова Н.А., Минакова А.М., Аверина Ю.М., Зеленая химия и тенденция ее развития // Успехи в химии и химической технологии. – 15 (196), 2017. – 84-85 с.



УДК 685.65 + 691.175

Ренжина В.И., Аверина Ю.М., Зубарев А.М.

## ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЫЖНОГО ИНВЕНТАРЯ

**Ренжина Валерия Игоревна**, студентка 1 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: [valeriarenzhina@gmail.com](mailto:valeriarenzhina@gmail.com);

**Аверина Юлия Михайловна**, к.т.н., доцент, заведующая кафедры Логистики и Экономической Информатики

**Зубарев Андрей Михайлович**, ассистент кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Проведен анализ и представлены выводы по выбору материалов и технологии производства для производства лыжного инвентаря в зависимости от нужд потребителя.

**Ключевые слова:** лыжный инвентарь, технология производства, композиты, полимеры, армирование.

## THE USE OF NEW COMPOSITE MATERIALS TO IMPROVE THE TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF SKI EQUIPMENT.

Renzhina V.I., Averina U.M., Zubarev A.M.

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

**Abstract:** The analysis is carried out and conclusions are presented on the choice of production technology and materials to produce ski equipment, depending on the needs of the consumer.

**Key word:** ski equipment, production technology, composites, polymers, reinforcement

### Основной текст:

Использование различных материалов в производстве обуславливает итоговые свойства изделия, а также требует подбора наиболее соответствующей технологии. В данной работе выделяются две технологии производства армированных полимеров – жидкофазное совмещение (препреги) и твердофазное совмещение (полуфабрикаты) [1].

Эти представленные технологии требуют введения в производство дополнительной аппаратуры и оборудования, однако выбор технологии производства, необходимый используемым материалам, позволяет быстро окупить данное вложение ввиду улучшения дальнейшей технологии.

*Жидкофазное совмещение компонентов (препреги).* Жидкофазное совмещение подходит для тех связующих, вязкость которых можно уменьшить за счет введения в них различных растворителей [2].

Недостатками данной технологии являются высокая пористость препрега (16–20%); высокая токсичность некоторых растворителей, которые трудно извлечь после пропитки из связующего; высокая липкая структура получаемых препрегов.

Данная технология также подходит и для термопластичных связующих, которые нагревают до температуры давления и пропитывают ими волокна наполнителя. Однако недостатком данного способа является необходимость несколько раз подвергать нагреванию и остужению полимер.

Из положительных характеристик можно выделить низкую липкость получаемых препрегов; низкую пористость (2–5%).

Вторая представленная технология – *твердофазное совмещение компонентов.* Оно подходит для термопластичных связующих и позволяет

избавиться от необходимости подвергать их действию температуры несколько раз [3].

Преимуществами является получение изделия с определенным весом; высокая технологичность по сравнению с жидкофазным совмещением; отсутствие необходимости подвергать термопластичное связующее воздействию температуры более одного раза.

Недостатки – это высокая пористость полуфабриката (до 21%); риск изменения итоговых свойств изделия [5].

В таблице 1 представлено сравнение технологических режимов технологий. На основе представленных данных можно сделать вывод о наименьшей энергоёмкости производства, в котором используется растворная технология, однако данная технология имеет множество минусов, что не позволяет использовать ее для получения высокотехнологичных композитов.

Таблица 1 - Сравнение технологий производства армированных полимеров [4].

Характеристики	Жидкофазная		Твердофазная
	Растворная	Расплавная	
Температура плавления, С	-	320	320
Температура отверждения, С	20-200	-	-
Давление, МПа	2-5	40-100	40-100

Таблица 2 - Удельные энергозатраты на производство 1 кг материалов и изделий из них на мировой практике [4].

Материалы	Энергозатраты, кВт/ч	
	Материал	Изделие
Углепластик	33,0	72,7
Стеклопластик	10,0	14,0

Удельные энергозатраты на производство (таблица 2) показывают, что при участии в производстве углепластиков его энергоёмкость возрастает более чем в 3 раза. Однако, тот факт, что углепластик требуется для производства лыжного инвентаря премиум-качества с высокими характеристиками, что позволяет говорить о достаточной актуальности его использования [4].

Малая энергоёмкость же производства стеклопластика и изделий из него также усиливается низкой ценой данного материала, что позволяет получать лыжный инвентарь более низкого качества и ценовой категории, рассчитанной на более широкую аудиторию.

Несмотря на простоту растворной пропитки необходимо отметить несоответствие итогового качества изделия с требуемым, поэтому наиболее целесообразным является выбор между жидкофазным расплавленным способом и твердофазным совмещением [6].

Высокая пористость изделия, получаемого методом твердофазного совмещения, дает возможность применения данной технологии при производстве лыжного инвентаря, так как потери технологических свойств не так существенны, если принять во внимание условия эксплуатации лыжного инвентаря. Другим плюсом будет уже указанное ранее отсутствие необходимости повторно нагревания термопласт при формовке изделия из полуфабриката [5].

Таблица 3 – Сравнения изделий из стекло- и углепластика [2]

Материал	Преимущества	Недостатки
Стеклопластик	Низкая цена получаемого изделия, низкие энергозатраты при производстве	Большой вес, меньшая жесткость
Углепластик	Жесткость, легкость, термостойкость	Высокая цена

Из таблицы 3 можно увидеть различия в характеристиках изделий из стекловолокна и углеродного волокна.

Таким образом можно сделать вывод о том, что выбор технологии производства и материалов для лыжного инвентаря напрямую зависит от требований к итоговому продукту. Для самых простых лыж достаточно использовать стекловолокнистый наполнитель для полимера вместе с жидкофазной технологией совмещения компонентов, так как высокий вес и небольшая себестоимость готового изделия предпочтительны для начинающих. В это же время для производства лыжного инвентаря более высокого класса для профессионалов стоит

использовать углеродное волокно в комплекте с твердофазным совмещением так как это поможет добиться легкости и маневренности итогового продукта, необходимого для профессиональных спортсменов. В настоящее время основным производителем углеродных волокон является компания ЮМАТЕКС. У данной компании уже есть опыт в производстве спортивного инвентаря, поэтому можно говорить о том, что производимые ЮМАТЕКС волокна обладают необходимыми качествами, для применения производства лыжного инвентаря [7-9].

#### Список литературы:

- ГОСТ 32794–2014 Композиты полимерные. Термины и определения. – Москва: Изд-во Стандартиформ, 2015. – 94 с.
- Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю., Технология получения композиционных полимерных материалов на основе армированных полимеров [Текст]: учебное пособие / Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю., Осипчик В.С., Костягина В.А., - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 80 с.
- Нелюб В.А., Технологии получения препрегов. // Все материалы. Энциклопедический справочник – 2013. – с. 12–17.
- Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
- 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.
- Субчева Е.Н., Аверина Ю.М., Композиционные материалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения – М.: РХТУ – 2017. – 128 с.
- Бобков В.И., Борисов В.В., Дли М.И., Мешалкин В.П., Многокритериальная оптимизация энергоэффективности технологических процессов термической подготовки сырья // Теоретические основы химической технологии. – 49 (6). – 2015. – 665 с.
- Богомолов Б.Б., Болдырев В.С., Зубарев А.М., Мешалкин В.П., Меньшиков В.В., Интеллектуальный логико-информационный алгоритм выбора энергоресурсоэффективной химической технологии // Теоретические основы химической технологии – 53 (5). – 2019. – 483–492 с.
- ЮМАТЕКС // Сайт компании ЮМАТЕКС Росатом [Электронный ресурс] URL: <https://umatex.com/> Дата обращения: 29.11.2022

УДК 544.77; 544.77.051

Доброва С.Б., Жилина О.В., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.

## ИОНОБМЕННЫЙ СИНТЕЗ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛЮКОЗЫ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ

Доброва Сарана Беликтуевна, студентка 4 курса факультета естественных наук;  
e-mail: sarana271094@gmail.com

Жилина Ольга Викторовна, к.х.н., доц. кафедры коллоидной химии;

Мячина Мария Андреевна, к.х.н., асс. кафедры коллоидной химии;

Гаврилова Наталья Николаевна, д.х.н., доц., проф. кафедры коллоидной химии;

Назаров Виктор Васильевич, д.х.н., проф., зав. кафедрой коллоидной химии.

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

*В данной статье приведены результаты разработки способа синтеза дисперсий молибденовых синей ионообменным способом с использованием глюкозы в качестве восстановителя. Определены условия образования устойчивых дисперсий молибденовых синей. Полученные дисперсии охарактеризованы с точки зрения размера и формы частиц дисперсной фазы.*

**Ключевые слова:** молибденовые сини, дисперсии, золи, золь-гель синтез, ионообменный синтез.

## ION-EXCHANGE SYNTHESIS OF MOLYBDENUM BLUE USING GLUCOSE AS A REDUCING AGENT

Dobrova S.B., Zhilina O.V., Myachina M.A., Gavrilova N.N., Nazarov V.V.

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

*This article presents the results of the development of a method for the synthesis of molybdenum blue dispersions by ion-exchange using glucose as a reducing agent. The conditions for the formation of stable dispersions of molybdenum blue are determined. The resulting dispersions are characterized in terms of the size and shape of the particles of the dispersed phase.*

**Keywords:** molybdenum blues, dispersion, sol, sol-gel method, ion exchange

Молибденовые сини представляют собой соединения, содержащие гигантские кластеры оксида молибдена, которые относятся к классу полиоксометаллатов (ПОМ) [1]. Эти кластеры содержат атомы молибдена со степенями окисления от +5 до +6. Структура полиоксомолибдата обуславливает его способность поглощать свет в коротковолновой области спектра видимого света, что приводит к его характерному синему цвету [2]. В зависимости от условий синтеза молибденовые сини могут иметь кластеры различной формы и размеров.

Уникальная структура частиц молибденовых синей определяет их применение в различных областях. Молибденовые сини традиционно используются в аналитической химии для качественного анализа ряда элементов. В настоящее время это применение развивается в направлении разработки специальных датчиков для качественного анализа [3, 4]. Уникальный размер частиц молибденовых синей позволяет использовать их в гомогенных и гетерогенных каталитических системах [5–9].

Традиционным и широко используемым на данный момент способом синтеза дисперсий молибденовых синей является восстановление раствора молибдата в кислой среде. К раствору молибдата добавляется восстановитель (глюкоза, гидрохинон, аскорбиновая кислота и др.) и соляная кислота как регулятор кислотности, синтез проводится при интенсивном перемешивании [10–12]. Одним из основных недостатков данного способа является наличие большого количества электролита

(хлорида аммония), образующегося в ходе синтеза. Для ряда применений молибденовых синей наличие примесей является существенным ограничением. Ионообменный способ синтеза зольей может рассматриваться как альтернативный способ, позволяющий избежать этого недостатка.

Цель данной работы заключалась в разработке способа синтеза дисперсий молибденовых синей с использованием ионного обмена, а также определении свойств синтезируемых дисперсий.

Процедура синтеза дисперсий молибденовых синей заключалась в пропускании раствора гептамолибдата аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>), далее (ГМА), через ионообменную колонку, в которую был помещен катионит КУ-2 в H<sup>+</sup>-форме с последующим добавлением к полученному элюату восстановителя и кислоты.

Из литературных данных известно, что основными параметрами синтеза, влияющими на устойчивость дисперсий молибденовых синей, являются мольное соотношение восстановитель/молибден [R]/[Mo] и значение pH дисперсионной среды [10–12]. Поэтому были приготовлены серии дисперсий, отличающиеся этими параметрами. Факт образования дисперсий молибденовых синей подтверждается результатами электронной и фотон-корреляционной спектроскопии. На рис. 1,а приведены электронные спектры поглощения образцами одной из серий дисперсий молибденовых синей (1 сутки после синтеза).

Как видно из представленных данных, для всех образцов характерно появления максимума поглощения в районе 740 - 750 нм, что свидетельствует о наличии восстановленного молибдена в составе образовавшихся частиц дисперсной фазы. Также положение максимума может свидетельствовать об определенной форме образующихся молибденокисдных кластеров. Согласно литературным данным, максимум в области 750 нм характерен для торообразных молибденокисдных кластеров семейства  $Mo_{154}$  [2].

По данным фотон-корреляционной спектроскопии (см.рис. 1,б) в синтезированных системах фиксируется наличие частиц с преобладающим радиусом 1,7 нм, что также хорошо согласуется с литературными данными о размере торообразных молибденокисдных кластеров [2].

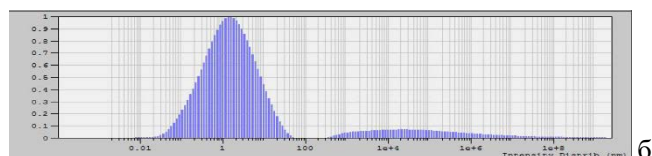
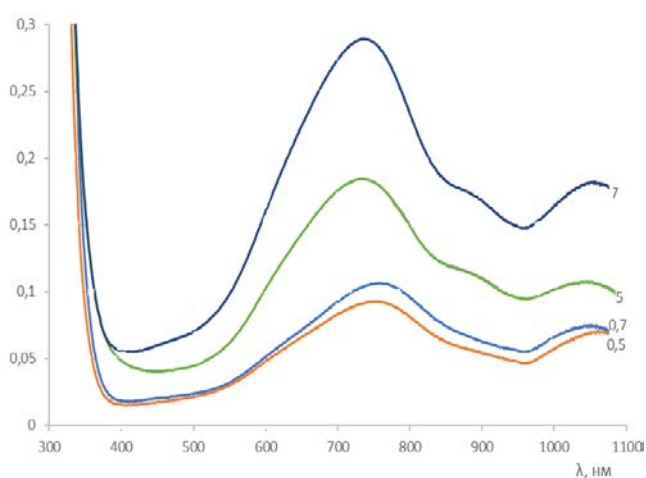
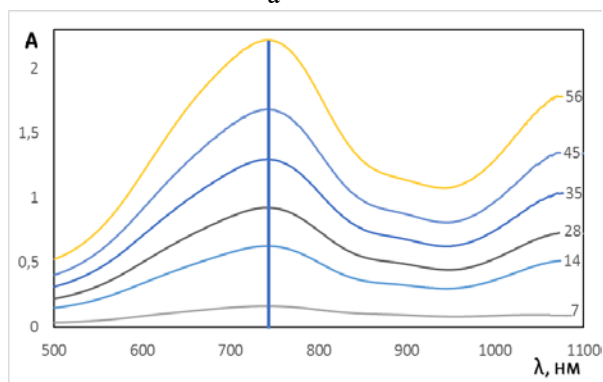


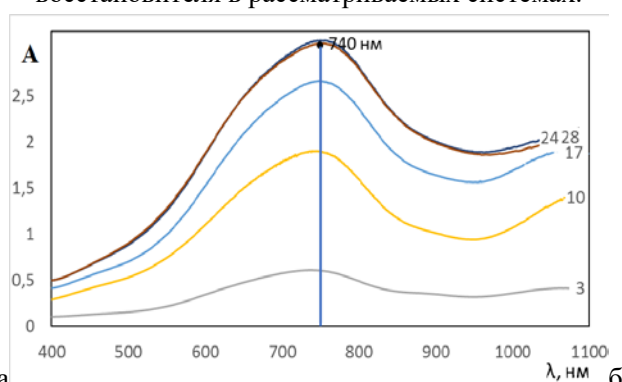
Рис. 1. Электронные спектры поглощения дисперсий молибденовых синей при различных значениях  $[R]/[Mo]$  и постоянном значении pH, равном 1,4 (а), гистограмма распределения интенсивности рассеянного света по гидродинамическому радиусу частиц для образца, синтезированного при  $[R]/[Mo] = 1$ , pH = 1,4 (б).



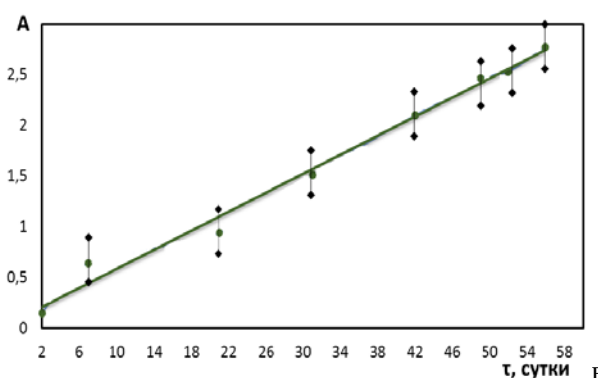
а



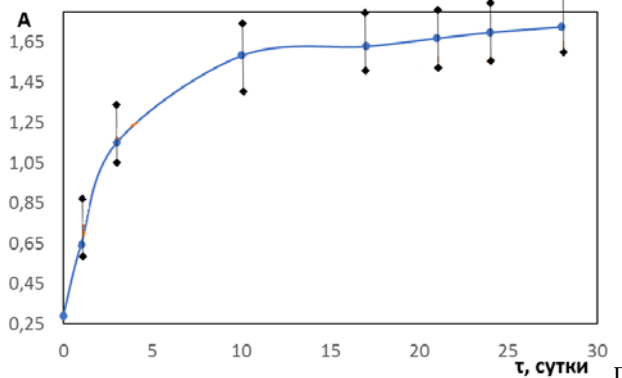
а



б



в



г

Рис. 2. Спектры поглощения для систем с  $[R]/[Mo] = 1$  (а) и  $[R]/[Mo] = 5$  (б) при pH=1,4. Зависимость оптической плотности в максимуме поглощения (740 нм) для образцов с  $[R]/[Mo] = 1$  (в) и  $[R]/[Mo] = 5$  (г) от времени. Цифрами на спектрах обозначены дни, прошедшие с момента приготовления образцов

Для серии с более высоким значением мольного соотношения  $[R]/[Mo]$  (5 и более) значение оптической плотности с течением времени выходит на постоянное значение. Образование осадка не фиксируется, наблюдается увеличение интенсивности синей окраски образцов. Интересно отметить, что время завершения формирования кластеров  $Mo_{154}$  из исходных строительных блоков и установления равновесия в значительной степени зависит от величины pH дисперсионной среды. При значениях pH, равных 1,2, время завершения процесса самосборки частиц составляет 27 дней, при pH, равном 2,0 – время сокращается до 15 дней. Таким образом, увеличение pH приводит к сокращению времени формирования торообразных частиц молибденовых синей.

По данным фотон корреляционной спектроскопии во всех синтезируемых образцах фиксируются частицы дисперсной фазы с преобладающим гидродинамическим радиусом 1,7 нм, который не изменяется во времени. Постоянство гидродинамического радиуса частиц и положения максимума на спектрах поглощения свидетельствуют о том, что в исследуемых образцах дисперсий молибденовых синей содержатся частицы только торообразной формы семейства  $Mo_{154}$ .

Таким образом, на основании проведенных экспериментов впервые показана возможность синтеза дисперсий молибденовых синей ионообменным способом. Установлены условия формирования устойчивых дисперсий молибденовых синей, а также влияние pH дисперсионной среды на скорость образования частиц дисперсной фазы.

#### Список литературы

1. Liu, T.; Diemann, E.; Müller, A. Hydrophilic inorganic macro-ions in solution: Unprecedented self-assembly emerging from historical "blue waters". *J. Chem. Educ.* 2007, 84, 526–532.
2. Muller, A.; Serain, C. Soluble molybdenum blues – "des pudels kern". *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 2–10,
3. Arvas, M.B.; Gorduk, O.; Gencten, M.; Sahin, Y. Preparation of a novel electrochemical sensor for phosphate detection based on molybdenum blue modified poly (vinyl chloride) coated pencil graphite electrode. *Anal. Methods* 2019, 11, 3874–3881.
4. Okazaki, T.; Wang, W.; Kuramitz, H.; Hata, N.; Taguchi, S. Molybdenum blue spectrophotometry for trace arsenic in ground water using a soluble membrane filter and calcium carbonate column. *Anal. Sci.* 2013, 29, 67–72.
5. Long, D.L.; Burkholder, E.; Cronin, L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self-assembly to designer materials and devices. *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 105–121.
6. Noro, S.; Tsunashima, R.; Kamiya, Y.; Uemura, K.; Kita, H.; Cronin, L.; Akutagawa, T.; Nakamura, T. Adsorption and catalytic properties of the inner nanospace of a gigantic ring-shaped polyoxometalate cluster. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 8703–8706.
7. Vit, Z.; Gulkova, D.; Novak, M. Preparation of alumina supported Mo catalysts from molybdenum blue precursor. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1995, 55, 221–226.
8. Liu, X.; Conte, M.; Weng, W. Molybdenum blue nano-rings: An effective catalyst for the partial oxidation of cyclohexane. *Catal. Sci. Technol.* 2014, 5, 217–227.
9. Gavrilova, N.N.; Nazarov, V.V.; Skudin, V.V. Synthesis of membrane catalysts based on  $Mo_2C$ . *Kinet. Catal.* 2015, 56, 670–680.
10. Myachina, M.A.; Gavrilova, N.N.; Nazarov, V.V. Formation of molybdenum blues particles via the reduction of molybdate solutions with hydroquinone. *Colloid J.* 2019, 81, 541–545.
11. Myachina, M.A.; Gavrilova, N.N.; Nazarov, V.V. Formation of molybdenum blue particles via the reduction of a molybdate solution with glucose. *Russ. J. Phys. Chem.* 2018, 92, 2237–2241.
12. Gavrilova N., Myachina M., Harlamova D., Nazarov V. Synthesis of Molybdenum Blue Dispersions Using Ascorbic Acid as Reducing Agent // *Colloids Interfaces.* 2020. V. 4, 24.

Субботина Ю.С., Узбекиев Р.Ш., Меньшова И.И.

## РАЗВИТИЕ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ НА БАЗЕ КЛАСТЕРНОГО ПОДХОДА

**Субботина Юлия Сергеевна**, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

e-mail: [subbotinaus@list.ru](mailto:subbotinaus@list.ru)

**Узбекиев Руслан Шавкятъевич**, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

**Меньшова Ирина Игоревна**, к.т.н., доцент кафедры логистики и экономической информатики.

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

*В данной статье рассматриваются обоснование, условия и этапы создания нефтегазохимического кластера в Иркутской области, предлагается структура кластера на базе существующих предприятий нефтегазохимического профиля, предприятий промышленности и энергетических комплексов.*

**Ключевые слова:** нефть, газ, нефтегазовая промышленность, нефтехимическая промышленность, кластеры, кластерный подход, нефтегазовые компании, газохимия

## DEVELOPMENT OF THE PETROLEUM AND GAS CHEMICAL INDUSTRY OF THE IRKUTSK REGION ON THE BASIS OF THE CLUSTER APPROACH

Subbotina Yulia Sergeevna, Uzbekov Ruslan Shavkiatievich, Menshova Irina Igorevna

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

*This article discusses the rationale, conditions and stages of the creation of oil and gas chemical cluster in the Irkutsk region, proposes the structure of the cluster on the basis of existing oil and gas chemical enterprises, industrial enterprises and energy complexes.*

**Keywords:** Oil, gas, oil and gas industry, petrochemical industry, clusters, cluster approach, oil and gas companies, gas chemistry

### Кластерный подход

В настоящее время промышленная экономика Иркутской области функционирует на основе экспортно-сырьевой модели развития. Для обеспечения перехода к инновационному типу развития и создания условий для производства высокотехнологичной высококонкурентной нефтегазохимической продукции с высокой добавленной стоимостью и различными уровнями передела предлагается рассмотреть применение кластерного подхода в экономике региона [1]. На конкурентоспособность кластерной модели нефтегазохимического комплекса Иркутской области указывают следующие предпосылки: наличие сырья – высокодебитные месторождения нефти и газа; развитая база производственных мощностей в нефтепереработке и нефтехимии; приближенность сырьевых ресурсов к центрам потребления товарной продукции, наличием кадрового и научно-технического потенциала; развитая логистическо-транспортная сеть региона, экспортный потенциал на рынках Азиатско-Тихоокеанского региона, а также существенные энергетические ресурсы.

Создание нефтегазохимического кластера обеспечит формирование научно-промышленной базы региона; создание дополнительных рабочих мест; повышение жизненного уровня населения. Немаловажным фактором станет прекращение оттока молодежи и специалистов в другие регионы страны и дальнего зарубежья, а также укрепит позиции Восточно - Сибирского экономического района как

крупного центра нефтегазохимической промышленности России.

### Создание кластера

Условия создания и развития кластеров в Российской Федерации изложены в «Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года» утвержденной приказом №651/172 от 8 апреля 2014 года Министерства промышленности и торговли, Министерства энергетики РФ [2]. Согласно документа кластерный подход предполагает: формирование интегрированных технологических цепочек, обеспечивающих повышение доли добавленной стоимости и выпуска импортозамещающей продукции в регионе; переход к промышленной, технологической и кластерной политике с использованием активных методов вмешательства государства в экономическое развитие; государственную политику стимулирования развития связей между вузами, исследовательскими институтами, крупным и малым бизнесом; создание условий для развития территорий с низким промышленным потенциалом. Согласно структуре нефтегазохимического кластера, рекомендованной Минэнерго России в рамках реализации «Плана развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года» утвержденной приказом №79 от 1 марта 2012 года [3], участниками кластера являются предприятия-производители углеводородного сырья, нефтегазохимические предприятия, производители продукции органического синтеза, полимеров и каучуков, а

также предприятия малого и среднего бизнеса по переработке полимеров в изделия, высшие и средние учебные заведения, дистрибьютеры.

### Компании-лидеры

Существующий нефтехимический комплекс Иркутской области состоит из 15 крупных и средних профильных предприятий, составляющих ядро кластера, расположенных в городах: Иркутск, Саянск, Ангарск, Усолье-Сибирское. Базовыми предприятиями являются: «Ангарская нефтехимическая компания», «Ангарский завод полимеров», входящие в состав ПАО «Роснефть»; АО «Саянскимпласт» - самый крупный производитель поливинилхлорида в России, обеспечивает около 30% от общего объема выработки. Всего на территории Иркутской области функционируют более 30 организаций, способных обеспечить развитие будущего кластера. Основной объем добычи углеводородного сырья для последующей переработки осуществляют четыре компании: АО «Верхнечонскнефтегаз», ООО «Иркутская нефтяная компания», АО «ИНК-Запад» и АО «НК Дулисьма». В перспективе прирост добычи будет обеспечен за

счет ввода в промышленную эксплуатацию Ковыктинского месторождения ПАО «Газпром» [4]. Энергосистема Иркутской области входит в состав объединенной электроэнергетической системы (ОЭС) Сибири и является одной из крупнейших энергосистем России - централизованное производство электроэнергии в области осуществляется на 15 ТЭС и 4 ГЭС. Иркутский национальный исследовательский технический университет, Ангарский государственный технический университет, Байкальский государственный университет обеспечат кадровый потенциал и научную базу создаваемого кластера [5]. В регионе работает Иркутский научно – исследовательский и конструкторский институт химического и нефтяного машиностроения (ИркутскНИИхиммаш) - многопрофильная организация с сильной научно-исследовательской, диагностической и производственно-экспериментальной базой, которая выполняет работы по созданию нового оборудования, проводит экспертизы промышленной безопасности опасных производственных объектов.

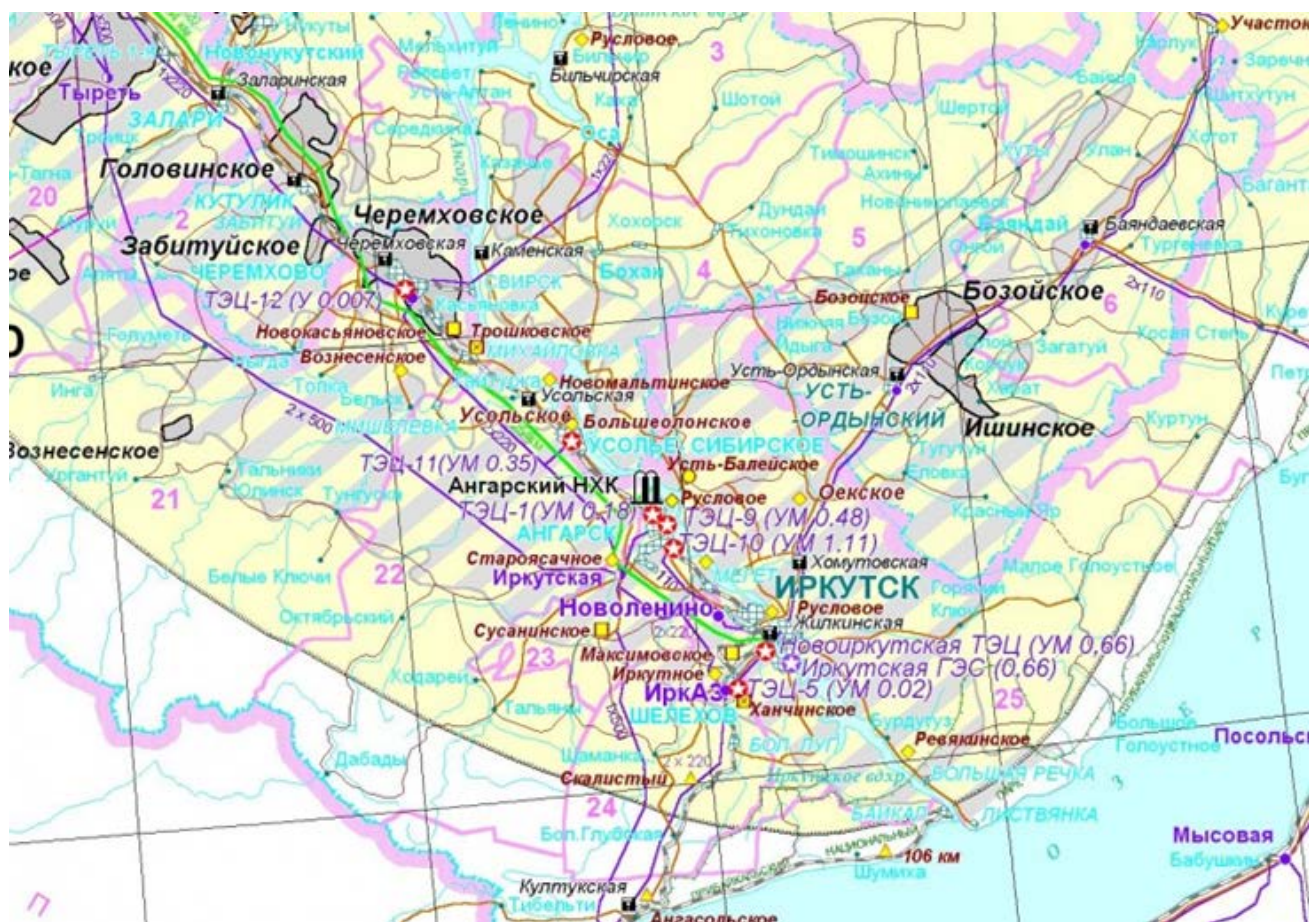


Рис. 1 Карта ядра кластера Иркутской области

Развитие указанных предприятий по кластерному типу будет способствовать снижению затрат на переподготовку кадров, инженерные услуги, разработку новых технологий, решению инфраструктурных задач. Кроме того, кластер станет формой интеграции и поддержки малого и среднего

бизнеса в технологические цепочки якорных нефтехимических предприятий.

### Выводы

Развитие промышленной экономики Иркутской области по инновационному типу неразрывно связано с нефтегазохимическим

комплексом региона. Предложенный кластерный подход позволит предприятиям получить значительные конкурентные преимущества на отраслевом рынке, а сотрудничество между компаниями-участниками кластера обеспечит свободную конкуренцию. Кроме того, реализация подхода будет способствовать формированию единого информационного пространства, обмену научно-техническими разработками и новыми технологиями с целью ускоренного внедрения инноваций. Таким образом, создание нефтегазохимического кластера на базе предприятий-лидеров, сконцентрированных на одной территории, усилит конкурентные преимущества, повысит конкурентоспособность экономики региона в целом, обеспечит интенсификацию развития бизнеса и повышение жизненного уровня населения.

**Список литературы:**

1. Прокофьева Т.А., Белозерский А.Ю. Инновационные логистические кластеры в нефтегазохимическом комплексе России. - П 80 изд. - Москва: ООО "Ноосфера", 2018. - 508 с.
2. Мешалкин В.П., Заенчковский А.Э. Методологические основы управления научно-промышленными кластерами в регионах: Монография. – Смоленск: Универсум, 2013. – 258с.
3. Распоряжение от 28 августа 2014 года №701-рп «Инвестиционная стратегия Иркутской области на период до 2025 года». [Электронный ресурс] – URL: <https://invest.irkobl.ru/upload/download/701-rp.pdf>
4. Приказ от 1 марта 2012 года №79 «Плана развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года». [Электронный ресурс] – URL: <https://docs.cntd.ru/document/499072050>
5. Приказ от 8 апреля 2014 года №651/172 об утверждении «Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года». [Электронный ресурс] – URL: <https://docs.cntd.ru/document/420245722>



УДК 339.138:628.477.6

Комротов И.С., Узбекиков Р.Ш., Меньшова И.И.

## ИНВЕСТИЦИОННАЯ ПОЛИТИКА В ЭФФЕКТИВНОМ УПРАВЛЕНИИ РАЗВИТИЯ НАУКИ, ИННОВАЦИЙ, МАЛОГО И СРЕДНЕГО ПРЕДПРИНИМАТЕЛЬСТВА ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

**Комротов Иван Сергеевич**, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

e-mail: [komxim@yandex.ru](mailto:komxim@yandex.ru)

**Узбекиков Руслан Шавкятъевич**, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

**Меньшова Ирина Игоревна**, к.т.н., доцент кафедры логистики и экономической информатики.

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

*В данной статье затрагиваются проблемы развития инновационного развития Иркутской области. Приведены действующие государственные программы для решения проблем в Иркутской области, а также предложены мероприятия по их устранению.*

**Ключевые слова:** наука, инновации, малое и среднее предпринимательство.

## ANALYSIS OF THE MARKET OF SECONDARY POLYMERIC RAW MATERIALS

Komrotov Ivan Sergeevich, Uzbekov Ruslan Shavkyatievich, Menshova Irina Igorevna

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

*This article touches upon the problems of the development of innovative development of the Irkutsk region. The current state programs for solving problems in the Irkutsk region are presented, as well as measures to eliminate them are proposed.*

**Keywords:** science, innovation, small and medium-sized entrepreneurship.

Стратегическое развитие региона – Иркутская область опирается на реализацию проектов в сфере государственно-частного партнерства на территории Иркутской области; формирование механизмов защиты и поощрения капиталовложений в связи с принятием Федерального закона от 1 апреля 2020 года № 69-ФЗ «О защите и поощрении капиталовложений в Российской Федерации»; развитие системы государственной поддержки субъектов инвестиционной деятельности; создание благоприятной административной среды; совершенствование и активизацию взаимодействия с институтами развития в целях продвижения инвестиционных проектов региона; развитие элементов инвестиционной инфраструктуры (индустриальные парки, технопарки, бизнес-инкубаторы, акселераторы, центры трансфера технологий и др.); улучшение инвестиционного климата муниципальных образований Иркутской области; содействие развитию конкуренции; формирование благоприятного инвестиционного имиджа региона; подготовку высококвалифицированных кадров для инвестиционной деятельности.

В связи с этим рассматриваются следующие проблемы реализации стратегии в сфере инвестиционной политики. К макроэкономическим факторам, актуальным на данный момент времени, можно отнести: санкции стран Евросоюза в отношении России, колебания мировой рыночной конъюнктуры, курсов валют, ставок по банковским кредитам, цен на энергоносители; неуверенность в успешности преодоления последствий глобального финансового кризиса; затянувшуюся

реструктуризацию «старых» промышленных предприятий; низкую степень доступности к рынкам сырья, передовым технологиям, уровень цен на них; неопределенность в процессе организации сбыта продукции и другие. При реализации крупных перспективных инвестиционных проектов на территории Иркутской области существует необходимость строительства энергетической и транспортной инфраструктуры. Как правило, с проблемами неразвитости инфраструктуры сталкиваются инициаторы проектов по разработке и освоению месторождений ввиду отдаленного расположения. Кроме того, значимыми проблемами в ходе реализации проектов являются недостаток финансовых средств, сложность в привлечении кредитных средств, поиск соинвестора проекта.

Разработка дополнительного пакета побудительных механизмов для инвесторов, который будет закреплен в соответствующих нормативно-правовых актах.[1]

Формирование инвестиционных площадок для размещения проектов для инвесторов. Реализация проектов на принципах государственно-частного партнерства.

Участие региона и его отдельных муниципальных образований в мероприятиях по созданию и развитию «специальных» моделей территорий, предусматривающих особые режимы и условия ведения предпринимательской деятельности.

Развитие конкурентной среды региона. Внедрение положений Стандарта развития конкуренции на региональном и муниципальном уровнях.

Совершенствование и активизация

взаимодействия с институтами развития в целях продвижения инвестиционных проектов региона.

Развитие и совершенствование инфраструктуры потребительского рынка.

Указом Президента Российской Федерации от 7 мая 2018 года № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года» в рамках национального проекта «Малое и среднее предпринимательство и поддержка индивидуальной предпринимательской инициативы» определены ключевые задачи на ближайшую перспективу, в том числе:

улучшение условий ведения предпринимательской деятельности; упрощение доступа к льготному финансированию, в том числе ежегодное увеличение объема льготных кредитов, выдаваемых субъектам малого и среднего предпринимательства; создание системы ускоренного развития (акселерации) субъектов малого и среднего предпринимательства, в том числе инфраструктуры и сервисов поддержки; модернизация системы поддержки экспортно ориентированных субъектов малого и среднего предпринимательства, увеличение доли таких экспортеров в общем объеме несырьевого экспорта; обеспечение благоприятных условий осуществления деятельности самозанятыми гражданами посредством создания нового режима налогообложения.[2]

Для достижения данных задач с 2019 года в Иркутской области началась реализация региональных проектов: «Акселерация субъектов малого и среднего предпринимательства»; «Расширение доступа субъектов малого и среднего предпринимательства к финансовой поддержке, в том числе к льготному финансированию»; «Популяризация предпринимательства»; «Улучшение условий ведения предпринимательской деятельности».

Каждый из региональных проектов учитывает приоритетность решения ключевых задач по удовлетворению потребностей предпринимательства в финансовых, имущественных, информационных, консультационных и иных ресурсах.

Но решение этих задач сдерживают отраслевые диспропорции и низкая конкурентоспособность, низкая инновационная активность. Низкий уровень квалификации и компетенции предпринимателей в вопросах предпринимательской деятельности. Дефицит квалифицированных кадров и недостаточный уровень их профессиональной подготовки, отток трудоспособного населения из Иркутской области. Территориальная диспропорция.

В этом направлении развития предлагается упрощение доступа к льготному финансированию, в том числе ежегодное увеличение объема льготных кредитов, выдаваемых субъектам малого и среднего предпринимательства, включая индивидуальных предпринимателей и вовлечение в предпринимательскую деятельность лиц, имеющих предпринимательский потенциал и (или) мотивацию

к созданию собственного бизнеса. Обеспечение благоприятных условий осуществления деятельности самозанятыми гражданами, в том числе посредством продвижения механизмов нового режима налогообложения.

Правительство Иркутской области заинтересовано в развитии на территории региона предприятий, производящих новую конкурентоспособную продукцию с высокой добавленной стоимостью.

Стратегией пространственного развития Российской Федерации на период до 2025 года, утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 13 февраля 2019 года № 207-р, г. Иркутск определен одним из двадцати перспективных центров экономического роста, в которых сложились условия для формирования научно-образовательных центров мирового уровня (далее – НОЦ).[3]

В целях координации деятельности коммерческих, научных и образовательных организаций и государственных органов при реализации научно-исследовательских проектов, борьбы с существующими угрозами путем реализации инновационных проектов, вовлечения бизнеса в образовательный процесс, обеспечения экономики квалифицированными кадрами. Указом Губернатора Иркутской области от 5 августа 2020 года № 230-уг «О научно-образовательном центре мирового уровня «Байкал» на территории Иркутской области утверждено создание научно-образовательного центра (далее – НОЦ). Перед НОЦ ставятся следующие задачи: консолидация усилий научно-образовательных, частных, государственных и бюджетных организаций по использованию уникального потенциала прибайкальского региона; повышение эффективности использования природного и экономического потенциала региона; реализация комплексных научно-технических проектов и (или) программ полного инновационного цикла, включая вывод новых наукоемких продуктов и услуг на внутренние и международные рынки; обеспечение мирового лидерства по приоритетным направлениям НОЦ.

В соответствии с приоритетами научно-технологического развития Российской Федерации, с учетом существующего потенциала и потребностей региона проектом программы деятельности НОЦ сформированы три направления деятельности НОЦ «Байкал»: «Человек», «Земля», «Вселенная».

Проектом программы деятельности НОЦ определены следующие приоритетные направления научной, научно-технической и инновационной деятельности: развитие биомедицинских и фармацевтических исследований, одним из важнейших среди которых является выделение новых природных соединений; организация и обеспечение полного цикла разработки и внедрения лекарственных средств и форм; развитие медицинской химии, поиск новых лекарственных средств на основе растительного сырья байкальской

флоры; доклинические и клинические испытания инновационных лекарственных препаратов; развитие системы сбора данных, стандартизация системы представления, передачи и хранения данных мониторинга экосистемы озера Байкал и Байкальской природной территории; инновационные технологии добычи и переработки природных ископаемых полного цикла (рациональное природопользование); развитие глобальной исследовательской инфраструктуры для гелиогеофизических исследований; реализация экспериментальных исследований в области гамма-астрономии высоких энергий на международном уровне; разработка и внедрение в производство новых технологий в сфере нефтегазохимии, машиностроения, лесоперерабатывающего комплекса. [4]

Основными участниками планируемых направлений деятельности являются: Институт земной коры СО РАН, Иркутский государственный медицинский университет, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Институт солнечно-земной физики СО РАН, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Байкальский государственный университет, Иркутский государственный университет, ООО «Байкал - международные технологии», АО «ИНК-Капитал», АО «Фармасинтез», АО «Усолье-Сибирский химфармазавод», ООО «Газпром добыча Иркутск», АО «Русатом Хэлскеа», Иркутский авиационный завод - филиал ПАО «НПК «Иркут».

Проблема в реализации этих проектов заключается в том, что численность научных работников в регионе неуклонно уменьшается; доля инновационных товаров, работ, услуг в общем объеме отгруженных товаров, работ, услуг в последние годы колеблется на уровне 0,5–2,9%, что свидетельствует о пониженном спросе со стороны бизнеса на инновации; финансирование науки крайне нестабильно; число вузов (с учетом филиалов) сократилось с 35 до 25, а число студентов – с 132 тыс. до 70 тыс;

Предлагается принятие мер для прекращения оттока научных кадров высшей квалификации из региона; привлечение молодежи к занятиям научной и научно-технической деятельностью, в том числе через развитие сети детских технопарков; поддержка

фундаментальной и прикладной науки как системообразующего института стратегического развития региона; разработка и внедрение дополнительных механизмов поддержки молодых ученых и аспирантов; расширение участия региона и привлечение грантовой поддержки в рамках всероссийских и межрегиональных конкурсов инновационных проектов; предоставление налоговых преференций, финансовой и иной поддержки в отношении производственной и инновационной инфраструктуры; стимулирование спроса на инновационную продукцию.

Выводы:

Развитие инвестирования в науку Иркутской области поможет значительно повысить экономические показатели за счёт внедрения инновационных технологий в среднее и малое предпринимательство. Кооперативное взаимодействие трёх сфер: наука, инвестиции, среднее и малое предпринимательство, необходимо для планомерного увеличения показателей экономического роста. Взаимосвязь трёх вышеперечисленных сфер вытекает в цепочку инвестиции-наука-инновации-прибыль предпринимателей, в которой от качества предыдущего звена зависит качество последующего звена.

Список литературы:

1. Федеральный закон "О защите и поощрении капиталовложений в Российской Федерации" от 01.04.2020 N 69-ФЗ [Электронный ресурс] – URL: [https://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_349045/](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_349045/)
2. Указ Президента Российской Федерации от 07.05.2018 г. № 204 [Электронный ресурс] – URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/43027>
3. Распоряжение Правительства РФ от 13 февраля 2019 г. N 207-р Об утверждении Стратегии пространственного развития РФ на период до 2025 г. (с изменениями и дополнениями) [Электронный ресурс] – URL: <https://base.garant.ru/72174066/>
4. Указ Губернатора Иркутской области от 05.08.2020 № 230-уг "О научно-образовательном центре мирового уровня "Байкал" [Электронный ресурс] – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/3800202008070003>

Судоргин Д.М., Меньшова И.И.

## ТЕРРИТОРИАЛЬНОЕ РАЗВИТИЕ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ КАК ЭЛЕМЕНТ СТРАТЕГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНА

**Судоргин Дмитрий Максимович**, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

**Меньшова Ирина Игоревна**, к.т.н., доцент кафедры логистики и экономической информатики.

e-mail: [d.elnikov2014@yandex.ru](mailto:d.elnikov2014@yandex.ru)

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

*В данной статье затрагиваются проблемы развития отдельных территорий Иркутской области. Приведены действующие государственные программы для решения проблем в Иркутской области, а также предложены мероприятия по их устранению.*

**Ключевые слова:** опорная территория развития, моногород, население, ресурсы.

## IRKUTSK REGION. TERRITORIAL DEVELOPMENT

Sudorgin D.M., Menshova Irina Igorevna.

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

*This article touches upon the problems of the development of certain territories of the Irkutsk region. The current state programs for solving problems in the Irkutsk region are presented, as well as measures to eliminate them are proposed.*

**Keywords:** reference territory of development, single-industry town, population, resources.

В настоящее время пространственное развитие Иркутской области основывается на сформированных крупных индустриальных территориально-производственных центрах, расположенных в г. Иркутск, Братск, Шелехов, Ангарск, Черемхово, Саянск, Усть-Илимск, Железногорск-Илимский, Усть-Кут и Бодайбо. В этих территориях проживает более 55% населения области, на их долю приходится более 85% добавленной стоимости, произведенной в регионе, около 60% инвестиций. Эти территории формируют пространственный каркас, на который опирается социально-экономическое развитие региона.

### Опорные территории развития

Для повышения эффективности реализуемых проектов и создаваемых новых производств на еще недостаточно освоенных территориях необходимо, в первую очередь, выделить опорные территории развития, для которых в едином комплексе будет строиться необходимая инфраструктура.

#### 1. Саяно-Иркутская ОТР

Будущая основная специализации территории – производство высокотехнологичной продукции (авиастроение), газопереработка и газохимия, фармацевтика, металлургия, машиностроение, химическое производство, производство стройматериалов, добыча и обогащение угля (в т.ч. за счет освоения Ныгдинского и Вознесенского угольных месторождений), добыча солевых рассолов, агропромышленный комплекс, туризм, санаторно-курортный комплекс.

#### 2. Усть-Ордынская Бурятская ОТР

Имеющаяся транспортная сеть (Транссибирская железнодорожная магистраль и Московский тракт, связь с областным центром автомобильными дорогами с асфальтированным покрытием) позволит округу развивать торговые отношения с областью и другими регионами России. Развитию этой территории будут способствовать создание дорожной, инженерной, туристической и социальной инфраструктуры, формирование условий для закрепления и привлечения трудовых ресурсов.

#### 3. Тайшет - Тулунская ОТР

Будущая основная специализация территории – добыча и обогащение редкометаллических руд, создание анодных и алюминиевых производств, лесопереработка, сельхозпроизводство, развитие транспорта, энергетической инфраструктуры, туризм.

#### 4. Усть-Кутско-Ленская ОТР

Будущая основная специализация территории – добыча нефти, газопереработка, газоэнергетика, лесопереработка и лесохимия, транспорт, строительный комплекс, санаторно-курортный комплекс, сохранение функций одного из крупнейших транспортно-промышленных узлов зоны БАМа, а также узла межрегионального значения, обеспечивающего Северный завоз в районы Крайнего Севера и транспортную доступность с Республикой Саха (Якутия), формирование газотранспортной инфраструктуры и прочей соответствующей инфраструктуры, что будет способствовать развитию вспомогательных отраслей экономики.

#### 5. Усть-Илимско-Катангская ОТР

Будущая основная специализация территории - добыча калийных солей, добыча и обогащение

железной руды, добыча угля, нефти и газа, лесозаготовка и деревообработка, лесохимия, металлургия, энергетика, санаторно-курортный комплекс.

#### 6. Братская ОТР

Данная ОТР станет основой промышленного развития Усть-Илимско-Катангской, Усть-Кутско-Ленской и Тулуно-Тайшетской ОТР, так как г. Братск и Братский район будут являться финансовым и управленческим центром данных территорий благодаря наличию развитой промышленности и инфраструктуры.

#### 7. Бодайбинская ОТР

Будущая основная специализация территории – золотодобыча, добыча слюды и высокого кремнеземистого сырья, вовлечение в лесопромышленную эксплуатацию ресурсов Витимской зоны с целью обеспечения переработки древесины при условии сохранения благоприятной конъюнктуры спроса на деловую древесину.[1]

### Моногорода

В Иркутской области к категории моногородов отнесено 8 территорий, в которых проживает 16% от численности населения области, – гг. Байкальск, Усолье-Сибирское, Тулун, Черемхово, Саянск, Усть-Илимск, Железногорск-Илимский и Шелехов, из них в федеральный перечень моногородов с наиболее сложным социально-экономическим положением включены гг. Байкальск, Усолье-Сибирское и Тулун.

Для снижения монозависимости в моногородах реализовываются Комплексные инвестиционные планы модернизации территорий, в рамках которых в моногородах создаются новые рабочие места.

Основываясь на изучении состояния экономики моногородов и результатов проводимых социологических опросов, выявлено, что основными проблемами моногородов являются: низкая инвестиционная привлекательность, недостаточная активность предпринимательского сообщества по размещению в моногородах новых производств; зависимость объектов, обеспечивающих жизнедеятельность города, от работы градообразующих предприятий; отсутствие квалифицированных кадров в сферах образования и здравоохранения; низкое качество услуг ЖКХ, здравоохранения.

Газификация региона даст этим территориям и г. Саянску дополнительный импульс к экологизации действующих производств, развитию и созданию газохимических производств.

В настоящее время одним из эффективных инструментов на федеральном уровне в отношении моногородов является создание территорий опережающего социально-экономического развития с благоприятным режимом ведения предпринимательской деятельности.

Предложено продолжить работу по повышению привлекательности моногородов путем

внесения изменений в законодательство Российской Федерации, регулирующее хозяйственную деятельность в границах Байкальской природной территории, национальных парков, функционирование ТОСЭР.

### Иркутская агломерация

В настоящее время в регионе стихийно формируется моноцентрическая агломерация с численностью населения около 1 млн чел., ядром которой является г. Иркутск.

В Стратегии пространственного развития Российской Федерации г. Иркутск [2] определен перспективным крупным центром экономического роста Российской Федерации, образующим крупные городские агломерации и крупнейшие городские агломерации, которые обеспечат вклад в экономический рост Российской Федерации более 1 процента ежегодно.

Основная проблема агломерации – это нескоординированность органов местного самоуправления муниципальных образований, входящих в состав агломерации, при размещении объектов обеспечивающей инфраструктуры, а также слиянии жилых территорий без сохранения зеленых насаждений.

Необходимо проработать вопрос предоставления возможности пользования социальными объектами города Иркутска жителям Иркутского района, проживающим вблизи этих объектов.

Развитие Иркутской агломерации предполагается по следующему сценарию.

На подготовительном этапе (2019 – 2024 годы) реализации пилотного проекта развития Иркутской агломерации финансовые ресурсы будут сконцентрированы, в основном, на подготовке и строительстве новых объектов туристической инфраструктуры.

В целях развития производственной сферы планируются к реализации ряд инвестиционных проектов, в т.ч. серийное производство гражданских самолетов МС-21, развитие ядерного, неядерного производства на АО «АЭХК», создание единого технологического фармацевтического комплекса по производству фармацевтических субстанций и готовых лекарственных средств ООО «Фармасинтез-Хеми», формирование машиностроительного, фармацевтического, нефтегазохимического кластеров, обеспечение функционирования и развития территории опережающего развития «Усолье-Сибирское» и др.

Инвестиционный этап (2024 – 2036 годы) проекта будет характеризоваться активной стадией реализации большинства запланированных инфраструктурных и инвестиционных проектов в сфере развития туризма.

Предложено отладить работу органов местного самоуправления на граничных территориях, скоординировать развитие этих территорий.

### **Преобразование муниципальных образований**

На территории Иркутской области расположен ряд населенных пунктов, в которых проживает менее 100 человек, отсутствуют перспективы экономического развития, социальная, дорожная и инженерная инфраструктуры, и которые относятся к труднодоступным и отдаленным местностям.

Развитие таких населенных пунктов зачастую экономически нецелесообразно. Оптимальным решением может стать переселение жителей из таких населенных пунктов. Порядок направления, рассмотрения предложений и принятия решения о целесообразности переселения жителей из населенных пунктов Иркутской области определен постановлением Правительства Иркутской области от 20 февраля 2019 года № 130-пп.[3]

Порядок преобразования муниципальных образований определен статьей 13 Федерального закона от 6 октября 2003 года № 131-ФЗ «Об общих принципах организации местного самоуправления в Российской Федерации».[4]

Любые преобразования, имеющие своей целью повышение эффективности и результативности муниципального управления и одобренные населением в установленном

законодательством порядке, будут поддержаны Правительством Иркутской области.

### **Список литературы**

1. Схема территориального планирования иркутской области [Электронный ресурс] – URL: <https://irkobl.ru/sites/saio/terplan/stp-io/Прил%20к%2020203.pdf>
2. Правительство Российской Федерации распоряжение от 13 февраля 2019 г. № 207-р [Электронный ресурс] – URL: <http://static.government.ru/media/files/UVAIqUtT08o60RktoOXI22JjAe7irNxc.pdf>
3. Постановлением Правительства Иркутской области от 20 февраля 2019 года № 130-пп. [Электронный ресурс] – URL: <https://ipbd.ru/doc/3800201902220013/#:~:text=Постановление%20Правительства%20Иркутской%20Области%20от,IPBD.RU%20бесплатно%20и%20без%20регистрации>
4. Федеральный закон от 6 октября 2003 года № 131-ФЗ «Об общих принципах организации местного самоуправления в Российской Федерации». [Электронный ресурс] – URL: [https://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_44571/](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_44571/)

Судоргин Д.М., Теплицкая М.А., Субботина Ю.С., Горшков И.А., Меньшова И.И.

## СОЦИАЛЬНАЯ ПОЛИТИКА В РАЗВИТИИ РЕГИОНА – ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ

**Судоргин Дмитрий Максимович**, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

e-mail: d.elnikov2014@yandex.ru

**Теплицкая Мария Андреевна**, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

**Субботина Юлия Сергеевна**, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

**Горшков Илья Алексеевич**, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

**Меньшова Ирина Игоревна**, к.т.н., доцент кафедры логистики и экономической информатики.

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

В данной статье затрагивается социальное развитие Иркутской области. Рассматривается образование, здравоохранение, физическая культура и спорт, культура, молодежная политика, социальная поддержка населения, национальная политика, жилье и городская среда.

**Ключевые слова:** образование, обучение, здравоохранение, мероприятия, физическая культура, спорт, культура, молодежь, социальная политика, малые коренные народы, жильё и городская среда, жилищно-коммунальное хозяйство, связь, телекоммуникации, «Интернет».

## SOCIAL POLICY IN THE DEVELOPMENT OF THE REGIONAL – IRKUTSK REGION

Sudorgin Dmitry Maksimovich, Teplitskaya Maria Andreevna, Subbotina Yulia Sergeevna, Gorshkov Ilya Alekseevich, Menshova Irina Igorevna.

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

*This article touches upon the social development of the Irkutsk region. Education, healthcare, physical culture and sports, culture, youth policy, social support of the population, national policy, housing and urban environment are considered.*

**Keywords:** education, training, healthcare, events, physical education, sports, culture, youth, social policy, small indigenous peoples, housing and urban environment, Department of Housing and Utilities, connection, telecommunications, "Internet".

### Образование

Основной проблемой в области образования является недостаток мест для обучения, старый фонд построек, несоответствие инфраструктуры современным требованиям, отток наиболее квалифицированных кадров, медленное обновление содержания дополнительного образования детей. Для решения данных проблем был разработан национальный проект «Образование», в который входят региональные проекты, такие как «Цифровая образовательная среда», «Учитель будущего», «Успех каждого ребенка», «Молодые профессионалы», «Социальная активность», «Современная школа», «Поддержка семей, имеющих детей». По данной программе было реализовано: постройка и ввод в эксплуатацию школ и детских садов и других образовательных учреждений. [1] Для решения основных проблем было предложено: обновление фонда образовательных учреждений, повышение заработной платы до конкурентоспособного на федеральном уровне, дополнительная поддержка образовательных организаций в малонаселенных пунктах, создание возможностей для получения образования маломобильным людям, организация и доставка горячего питания на 100% за счет местных подрядчиков, организация лагерей и экскурсий с частичным покрытием стоимости государством,

регулярное выделение мест в культурных центрах (театры, кино, музеи и т.д.) для всех обучающихся, педагогам в отдаленных уголках региона дополнительное улучшение жилищных условия, обеспечение 100% доступности интернет-соединения для всего региона, организация и проведение регулярных мастер-классов и соревнований по различным специальностям.

### Здравоохранение

Основными проблемами в области здравоохранения являются: неудовлетворенность граждан доступностью и качеством медицинской помощи; отток квалифицированных медицинских работников; старение. Для решения данных проблем был выпущен указ Президента Российской Федерации от 7 мая 2018 года № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года». По данной программе было реализовано: создание организация для проведения аттестации медицинских и фармацевтических работников для присвоения квалификационных категорий в ИО.[2] Для решения основных проблем было предложено создание единой государственной информационной системы здравоохранения (ЕИСЗ) для создания механизмов взаимодействия медицинских организаций, а также внедрение цифровых технологий; строительство и реконструкция объектов здравоохранения для обеспечения оптимальной

доступности для граждан; увеличение объема целевого обучения медицинских специалистов, предоставление медицинским работникам мер социальной поддержки, в том числе обеспечение их жильем. (предоставление инфраструктуры).

### **Физическая культура и спорт**

В сфере физической культуры и спорта существует ряд проблем: снижение доступности занятий физической культурой и спортом большей части населения Иркутской области, особенно среди малообеспеченных категорий граждан; недостаточная адаптация спортивных сооружений к занятиям адаптивной физической культурой и спортом для инвалидов, нехватка профессиональных кадров.

Для решения данных проблем было выпущено Постановление от 14 ноября 2018 года N 830-пп «Об утверждении государственной программы Иркутской области «Развитие физической культуры и спорта» на 2019-2024 годы». На данный момент времени реализовано проведение мероприятий для людей с ограниченными возможностями, а также международные и всероссийские мероприятия.[3] Для решения основных проблем было предложено строительство и реконструкция объектов спорта (спортивные площадки, стадионы, бассейны и т.д); привлечение молодых специалистов, повышение квалификации (привлечение инфраструктуры); строительство реабилитационных центров, физкультурно-спортивных клубов инвалидов, физкультурно-спортивных организациях для работы с инвалидами, повышение квалификации персонала в области адаптивной физической культуры; проведение бесплатных мероприятий или занятий для граждан с низким уровнем дохода.

### **Культура**

Основными проблемами в области культуры является удаленность области от крупнейших российских и международных культурных центров; неразвитость кадрового потенциала; недостаточность материальной базы; необходимость серьезного обновления оборудования учреждений культуры и искусства. Для решения данных проблем было выпущено постановление от 6 ноября 2018 года N 815-пп «Об утверждении государственной программы Иркутской области «Развитие культуры» на 2019-2014 годы», целью которого является развитие культурного потенциала личности и общества в целом. На данный момент времени реализовано проведение культурно-досуговых мероприятий.[4] Для решения основных проблем было предложено строительство объектов дополнительного образования детей и среднего профессионального образования в сфере культуры и искусства (музыкальные и художественные школы и т.д.); пополнение фондов государственных библиотек и музеев; оказание мер социальной поддержки работникам учреждений культуры и образования в

сфере культуры, творческим работникам; закупка и обновление оборудования.

### **Молодежная политика**

Основной проблемой Иркутской области является сокращение численности молодых людей - с начала 2000-х годов молодежь сократилась на 23%. (на 195,1 тысячу человек). По демографическому прогнозу Иркутскстата - численность молодого населения в Приангарье будет снижаться как минимум до 2035 года. Инновационному развитию региона препятствует: фактическое отсутствие современных многофункциональных молодежных центров в городах, нехватка специалистов высокой квалификации в сфере молодежной политики. Кроме того, отмечается отсутствие системы поддержки социально и экономически-значимых инициатив молодежи. В целях качественного развития и сохранения потенциала молодежи в интересах Иркутской области принято постановление Правительства Иркутской области от 1 ноября 2018 года N 797-пп «Об утверждении государственной программы Иркутской области «Молодежная политика» на 2019 - 2024 годы».[5] В 2021 году в соответствии с принятыми Государственными программами в части молодежной политики реализовано 76 мероприятий, среди них: модернизация областных учреждений по молодежной политике, создание областного автономного учреждения «Дом молодежи Прибайкалья», учреждение «Молодежного кадрового центра» - лицензированного центра кадровой подготовки в сфере молодежной политики. Предложено создание центра притяжения молодых людей для формирования идентичности молодежи, который будет способствовать вовлечению в социокультурную жизнь города, изучению культуры, истории и традиций региона, выявлению социально-активной и талантливой молодежи в целях ее интеграции в социально-экономические процессы Иркутской области.

### **Социальная поддержка населению**

В настоящее время различными мерами социальной поддержки пользуются 612 тысяч жителей Иркутской области, среди них: 480 тысяч граждан старшего поколения. Недостатками к инновационному развитию региона является рост численности граждан старшего поколения, рост количества семей, находящихся в социально опасном положении. С целью повышения эффективности и усиление адресной направленности мер по социальной защите населения и граждан, оказавшихся в трудной жизненной ситуации принято постановление Правительства Иркутской области от 02 ноября 2018 года № 800-пп «Об утверждении государственной программы Иркутской области «Социальная поддержка населения» на 2019-2024 годы».[6] Реализация программ Постановления способствует решению задач по снижению уровня бедности, оказанию поддержки семьям и детям, оказавшимся в



трудной жизненной ситуации, а также способствует повышению качества жизни граждан старшего поколения и созданию условий для интеграции инвалидов в социальное и экономическое пространство. С 2021 года в рамках государственной программы Российской Федерации «Социальная поддержка граждан», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации № 296 от 15 апреля 2014 года [7] предусмотрено предоставление субсидии из федерального бюджета бюджету субъекта Российской Федерации на реализацию мероприятий, направленных на оказание государственной социальной помощи на основании социального контракта. С учетом Указа Президента Российской Федерации от 7 мая 2018 года № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года» [2] в рамках федерального проекта «Старшее поколение» национального проекта «Демография» одним из приоритетных направлений государственной социальной политики является системная поддержка граждан старшего поколения, стимулирование активного долголетия и обеспечение доступности для них социальных услуг.

### **Национальная политика**

Согласно данным Всероссийской переписи населения 2010 года на территории Иркутской области проживают представители 156 национальностей. Основную группу населения составляют русские (88,28%), вторую по численности – буряты (3,20%), третью - украинцы (1,27 %), четвертую - татары (0,94 %). Основными проблемами являются: отсутствие учебников на родных языках для коренных малочисленных народов (далее – КМН), нехватка или полное отсутствие педагогических кадров. В целях сохранения этнокультурного и языкового многообразия региона принято постановление Правительства Иркутской области от 26 октября 2018 года N 767-пп «Об утверждении государственной программы Иркутской области «Реализация государственной национальной политики в Иркутской области" на 2019 - 2024 годы». [8] Предложено оказание социальной поддержки гражданам из числа коренных малочисленных народов Иркутской области, общинам; возрождение и развитие культурного наследия, а также содействие сохранению и развитию традиционных отраслей хозяйствования коренных малочисленных народов Иркутской области.

### **Жилье и городская среда**

В соответствии с Указом Президента Российской Федерации от 7 мая 2018 года № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года» [9], на период с 2019 по 2021 годы было реализовано 895 проектов создания комфортной городской среды в 75 муниципальных образованиях Иркутской области: благоустроены 687 дворовых территорий многоквартирных домов, 219

общественных территорий, 17 парков в малых городах. Особенностью реализации проекта благоустройства стало широкое общественное обсуждение с населением на всех этапах: от выбора территорий до утверждения дизайн-проектов их благоустройства. На 2022 год запланировано 268 проектов по созданию городской среды. В рамках госпрограммы к 2024 году должно быть реализовано 1650 проектов. Госпрограмма выполняется согласно плану, её следует продолжить. Предложено организовать строительство жилья для переселения граждан из непригодного для проживания жилищного фонда; служебного жилья для работников областных и муниципальных учреждений; жилья для граждан, проживающих в многоквартирных домах первых промышленных серий

### **Жилищно-коммунальное хозяйство**

В Иркутской области готовят восемь заявок для участия в 2022 году в федеральном проекте «Чистая вода» [10], который реализуется в рамках нацпроекта «Жильё и городская среда» [11]. По данным министерства жилищной политики и энергетики региона, на проектирование объектов питьевого водоснабжения и включения их в федеральный план в бюджете Иркутской области на 2022 год выделено 84,8 млн рублей.

К 2024 году в Иркутской области планируется выполнить 28 мероприятий, которые позволят увеличить долю населения, обеспеченного чистой питьевой водой, с 69,2% до 86,1%. На реализацию программы с 2019 по 2024 год из федерального бюджета будет направлено 5 млрд рублей. На 2022 года запланированы средства в размере 1,666 млрд. рублей, из которых 1,597 млрд. рублей были потрачены на строительство 9 объектов питьевого водоснабжения в Иркутской области. Предложено реконструировать объекты топливно-энергетического комплекса и найти применение энергосберегающим технологиям и перевести неэффективные теплоисточники, в т.ч. на жидком, твердом топливе, электродвигательных, на более эффективные тепловые источники на угле и/или газе, в том числе за счет развития теплосетевой инфраструктуры (с приоритетом на централизованные когенерационные теплоисточники).

### **Связь и телекоммуникации**

Основными проблемами в данной отрасли являются: неравномерность распространения и высокая дифференциация доступности для населения, в особенности проживающего в сельской местности, средств связи, точек доступа к Интернету и обеспечения услугами с использованием телекоммуникационной инфраструктуры (преобладание и приоритетное развитие телекоммуникационной инфраструктуры в городах и крупных населенных пунктах Иркутской области) и отсутствие покрытия и неуверенный прием

подвижной радиотелефонной связи в удаленных сельских населенных пунктах Иркутской области. Предложено развивать сети связи нового поколения, мобильного широкополосного доступа к сети «Интернет», услуг высокоскоростной передачи данных, подключить социально значимые объекты Иркутской области к сети передачи данных, обеспечивающей доступ к единой сети передачи данных и (или) к сети «Интернет» и внедрить цифровое телерадиовещание, сохранить и поддержать существующие сети распространения телевизионных и радиовещательных программ, и обеспечить широкой доступности телевидения с учетом новых технических возможностей и осуществить постепенный перевод проводного радиовещания в сельской местности на эфирное, согласно Федеральным проектам по предоставлению доступа к информационно-телекоммуникационной сети Интернет: «Устранение цифрового неравенства» [12] и «Информационная инфраструктура» [13].

#### Список литературы

1. Национальный проект «Образование». [Электронный ресурс]. – URL: [https://irkobl.ru/sites/minobr/meropriyie/nac\\_proekt\\_obrazovanie/index.php?type=special](https://irkobl.ru/sites/minobr/meropriyie/nac_proekt_obrazovanie/index.php?type=special)
2. Указ Президента Российской Федерации от 7 мая 2018 года № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года». [Электронный ресурс]. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201805070038>
3. Постановление от 14 ноября 2018 года № 830-пп «Об утверждении государственной программы Иркутской области «Развитие физической культуры и спорта» на 2019-2024 годы». [Электронный ресурс] – URL: <https://docs.cntd.ru/document/550247339>
4. Постановление от 6 ноября 2018 года № 815-пп «Об утверждении государственной программы Иркутской области «Развитие культуры» на 2019-2024 годы». [Электронный ресурс] – URL: <https://docs.cntd.ru/document/550247332>
5. Постановление от 1 ноября 2018 года № 797-пп «Об утверждении государственной программы Иркутской области «Молодежная политика» на 2019 - 2024 годы». [Электронный ресурс] – URL: [https://mmp38.ru/ministry/ministry-incentives/mark-youth/797-%D0%BF%D0%BF%20\(1\).pdf](https://mmp38.ru/ministry/ministry-incentives/mark-youth/797-%D0%BF%D0%BF%20(1).pdf)
6. Постановление Правительства Иркутской области от 02 ноября 2018 года № 800-пп «Об утверждении государственной программы Иркутской области «Социальная поддержка населения» на 2019-2024 годы». [Электронный ресурс] – URL: <https://docs.cntd.ru/document/550247329>
7. Постановление Правительства РФ от 15 апреля 2014 года № 296 «Об утверждении государственной программы Российской Федерации «Социальная поддержка граждан». [Электронный ресурс] – URL: <https://mintrud.gov.ru/docs/government/135>
8. Постановление Правительства Иркутской области от 26 октября 2018 года № 767-пп «Об утверждении государственной программы Иркутской области «Реализация государственной национальной политики в Иркутской области на 2019 - 2024 годы». [Электронный ресурс] – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/3800201810300001?rangeSize=20>
9. Указ Президента Российской Федерации от 7 мая 2018 года № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года». [Электронный ресурс] – URL: <https://mvd.consultant.ru/documents/1056500?items=1&page=1>
10. Федеральный проект «Чистая вода». [Электронный ресурс] – URL: <https://pdminstroy.ru/purewater>
11. Национальный проект «Жильё и городская среда». [Электронный ресурс] – URL: <https://xn--80aapampemcchfmo7a3c9ehj.xn--p1ai/projects/zhile-i-gorodskaya-sreda>
12. Федеральный проект "Устранение цифрового неравенства". Постановление от 31 марта 2021 г. N 504-19 о внесении изменений в государственную программу Российской Федерации "Информационное общество". [Электронный ресурс] – URL: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_381905/92d969e26a4326c5d02fa79b8f9cf4994ee5633b/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_381905/92d969e26a4326c5d02fa79b8f9cf4994ee5633b/)
13. Федеральный проект «Информационная инфраструктура». [Электронный ресурс] – URL: <https://digital.gov.ru/ru/activity/directions/870/>

УДК 66.083.3; 66.061.3

Демкин К.М., Лебедева Е.С., Худеев И.И.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТА ИЗ ЯКОРЦЕВ СТЕЛЮЩИХСЯ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Демкин Кирилл Максимович – магистр 1-го года обучения кафедры химического и фармацевтического инжиниринга.

Лебедева Елена Сергеевна – магистр 2-го года обучения химического и фармацевтического инжиниринга.

Худеев Илларион Игоревич – к. т. н., младший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга.

«Кафедра химического и фармацевтического инжиниринга»,

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

*В ходе работы была разработана методика получения экстрактов якорцев стелющихся с применением процесса сверхкритической экстракции. Получен экстракт якорцев стелющихся с применением в качестве экстрагента чистого сверхкритического диоксида углерода, а также смеси сверхкритического диоксида углерода с этиловым спиртом.*

*Ключевые слова: сверхкритическая экстракция, якорцы стелющиеся, экстракция, сверхкритические флюиды, сверхкритический диоксид углерода*

## OBTAINING AN EXTRACT FROM *TRIBULUS TERRESTRIS* BY SUPERCRITICAL EXTRACTION

Demkin K.M., Lebedeva E.S., Hudeev I.I.

"Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering", Moscow, Russian Federation

*In the course of the work, a method was developed for obtaining extracts of Tribulus Terrestris using the supercritical extraction process. An extract of Tribulus Terrestris was obtained using pure supercritical carbon dioxide as an extractant, as well as a mixture of supercritical carbon dioxide with ethyl alcohol.*

*Keywords: supercritical extraction, Tribulus Terrestris, extraction, supercritical fluids, supercritical carbon dioxide*

### Введение

Современная фармацевтика активно использует растительное сырье для лечебных и профилактических целей. Лекарственные растения содержат широкий спектр различных биологически активных веществ (БАВ). Эти вещества оказывают биологическое действие на организм человека, однако, не синтезируются в нем, что обуславливает важность исследования и получения БАВ из растений [2]. Одним из источников различных БАВ являются якорцы стелющиеся (*Tribulus terrestris*), произрастающие в теплых регионах Азии, Европы, Америки, Африки и Австралии [3]. В Российской Федерации произрастают в европейской части, в Западной и Восточной Сибири и республике Крым [4]. Их различные части содержат множество БАВ, таких как стероидные сапонины, флавоноиды, флавоноловые гликозиды, алкалоиды и лигнанные амиды [4]. Якорцы стелющиеся обладают антимикробной и противогрибковой активностью, а также гиполипидемическим действием [5]. Благодаря стероидным сапонином, таким как протодиосцин и диосгенин, экстракт якорцев повышает уровень тестостерона. На основании чего экстракт якорцев стелющихся применяется при лечении сексуальной дисфункции и в спорте для увеличения силовых показателей и мышечной массы [6-7].

Для извлечения БАВ из растительного сырья используется процесс экстракции, этот процесс играет важную роль в конечном результате исследований лекарственных растений.

Традиционным и широко используемым методом является экстракция в аппарате Сокслета. Большинство исследований экстракции БАВ из якорцев стелющихся выполнены именно в этом аппарате. У такой экстракции есть следующие недостатки: использование большого количества органического растворителя, пожароопасность, а также проблемы с экстракцией термолабильных БАВ из-за высокой температуры кипения растворителя. Для интенсификации процесса извлечения БАВ из растительного сырья разрабатываются новые методы экстракции. Перспективным является процесс сверхкритической экстракции. В данном процессе в качестве экстрагента используется диоксид углерода в сверхкритическом состоянии [8]. В среде сверхкритического диоксида углерода имеет место высокая интенсивность массопереноса, что позволяет ему легко проникать в растительное сырье и эффективно извлекать БАВ. Диоксид углерода дешев и безопасен для окружающей среды, не горюч и не взрывоопасен, а также имеет низкие критические параметры (температура 31.1 °С и давление 73.8 бар) [9]. Благодаря низким критическим параметрам, диоксид углерода можно использовать при экстракции термолабильных веществ. Особенностью использования диоксида углерода является то, что он ведет себя как неполярный растворитель, что препятствует его применению при экстракции полярных БАВ [10]. Однако, данный недостаток можно нивелировать, используя небольшие количества различных полярных соразтворителей

[11]. Использование процесса сверхкритической экстракции позволяет снизить или полностью исключить содержание органических растворителей в получаемых экстрактах.

Целью данного исследования является разработка методики получения экстрактов якорцев стелющихся с применением процесса сверхкритической экстракции. Следует отметить, что в российской и мировой литературе имеется только одна работа о проведении исследований по извлечению БАВ из якорцев стелющихся с использованием процесса сверхкритической экстракции [12]. В данной работе были разработаны методики получения экстрактов якорцев стелющихся с применением следующих экстрагентов: сверхкритический диоксид углерода, сверхкритический диоксид углерода с этанолом в качестве соразтворителя.

### Экспериментальная часть

#### Материалы

Для исследований использовались якорцы стелющиеся компании ООО «Компания Хорст», собранные в Алтайском Крае. Экстракцию проводили с помощью экстрагента – диоксида углерода (99,8%), в качестве соразтворителя использовали этанол (объемная доля 95%).

#### Установка для проведения процесса сверхкритической экстракции

Схема установки для проведения процесса сверхкритической экстракции представлена на рисунке 1.

Диоксид углерода из баллона через фильтр подается в конденсатор для его охлаждения и обеспечения гомогенности среды во избежание явления кавитации в насосе. После выхода из конденсатора охлажденный диоксид углерода с помощью насоса высокого давления подается в термостат, где происходит переход в сверхкритическое состояние. Из термостата сверхкритический диоксид углерода поступает в 350 мл экстрактор высокого давления, где непосредственно происходит процесс извлечения экстракта из сырья. После растворенный экстракт с экстрагентом поступают в сепаратор, где происходит их разделение. Диоксид углерода переходит в газообразное состояние и уходит в атмосферу, а экстракт конденсируется и поступает в сборник.

#### Методика получения экстрактов якорцев стелющихся с применением процесса сверхкритической экстракции

Перед проведением процесса сверхкритической экстракции высушенные якорцы стелющиеся измельчали с помощью лабораторной мельницы и просеивали через сита. В процессе сверхкритической экстракции использовали частицы сырья размером от 0.5 мм до 2 мм. Схема извлечения экстракта из якорцев стелющихся с использованием процесса сверхкритической экстракции представлена на рисунке 2.

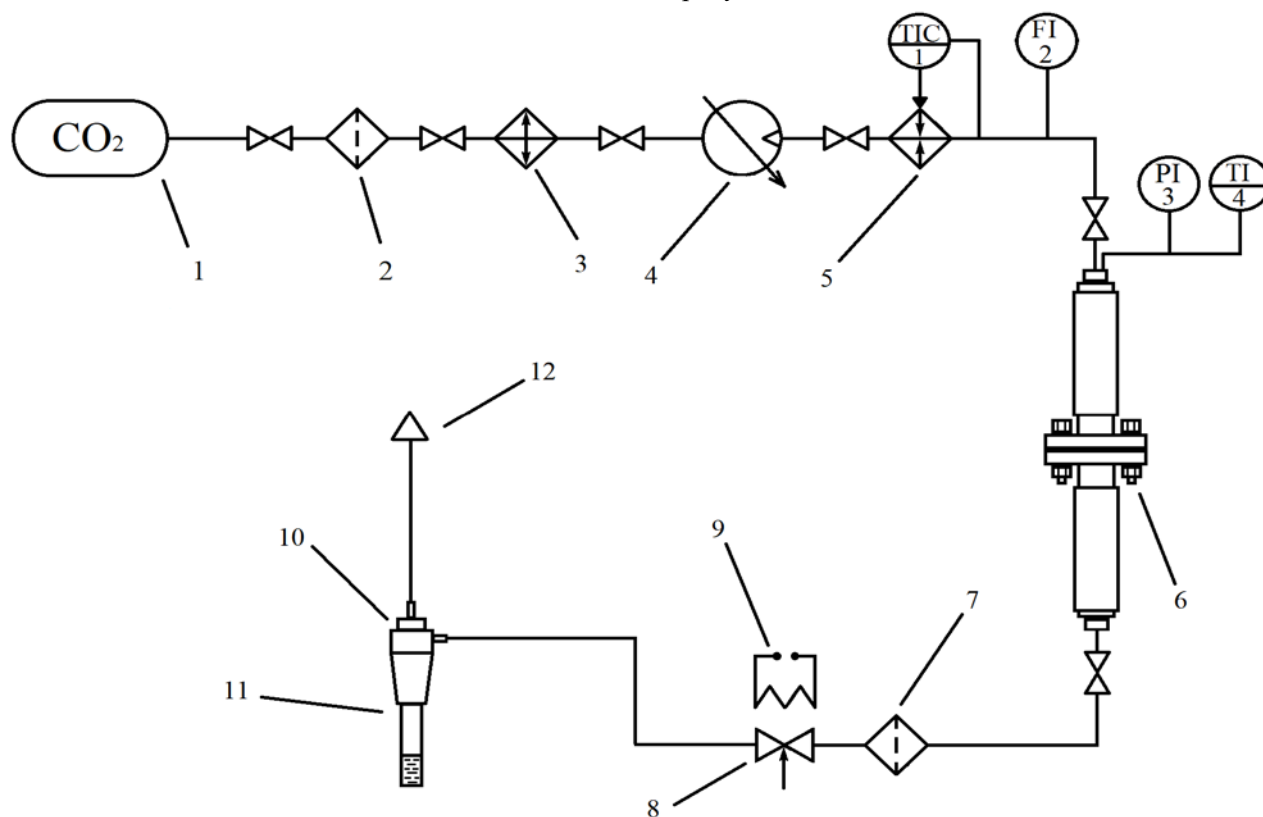


Рисунок 15 – принципиальная схема установки для проведения процесса сверхкритической экстракции: 1 – баллон с диоксидом углерода; 2,7 – микронные фильтры; 3 – конденсатор; 4 – насос; 5 – термостат; 6 – экстрактор высокого давления объемом 350 мл; 8 – вентиль тонкой регулировки; 9 – нагревательный элемент; 10 – сепаратор; 11 – сборник экстракта; 12 – выход в атмосферу; TIC1 - регуляторы температуры; FI2 – массовый расходомер; PI3 – манометр; TI4 – термометр

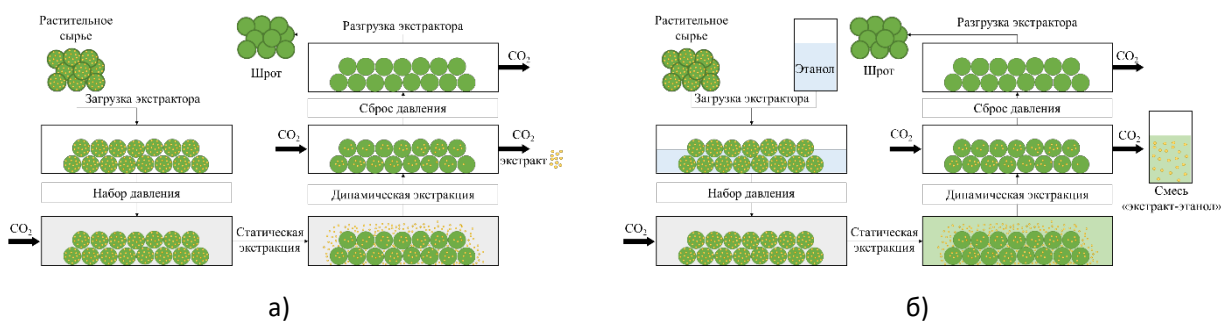


Рисунок 2 - Схема извлечения экстракта из якорцев стелющихся с использованием процесса сверхкритической экстракции: а) экстрагент – чистый сверхкритический диоксид углерода;

б) экстрагент – смесь сверхкритический диоксид углерода с этиловым спиртом в качестве соразтворителя

Процесс проведения сверхкритической экстракции состоит из следующих этапов: загрузка экстрактора, набор давления, статическая экстракция, динамическая экстракция, сброс давления, разгрузка экстрактора.

В случае использования чистого сверхкритического диоксида углерода в качестве экстрагента на первом этапе измельченное сырье якорцев стелющихся массой 10 г помещали в экстрактор высокого давления объемом 350 мл и герметизировали его. Далее проводили этап набора давления, для этого в экстрактор подавали предварительно нагретый сверхкритический диоксид углерода и устанавливали параметры ведения процесса: температура 50 °С, давление 200 бар. При данных параметрах экстрактор выдерживали в течение 30 мин – этап статической экстракции. На этапе статической экстракции сверхкритический диоксид углерода проникает в якорцы стелющиеся, БАВ растворяются в сверхкритическом диоксиде углерода и экстракт поступает в свободный объем экстрактора. Далее через экстрактор при постоянном расходе подавали сверхкритический диоксид углерода – этап динамической экстракции. В ходе этапа динамической экстракции происходит удаление экстракта из свободного объема экстрактора и дальнейшее извлечение экстракта сначала из структуры якорцев, а затем из экстрактора. Полученный экстракт поступал в сборник для экстракта. Продолжительность данного этапа составила 60 мин при расходе диоксида углерода 1000 г/ч. Затем подача диоксида углерода прекращалась и на протяжении 20 минут сбрасывалось давление – этап сброса давления. После чего проводился этап разгрузки экстрактора: отработанный шрот извлекался из экстрактора, а экстрактор с фитингами и запорной, регулирующей арматурой промывался этиловым спиртом.

При использовании в качестве экстрагента смеси сверхкритического диоксида углерода с этиловым спиртом на первом этапе помимо самого сырья в экстрактор заливали 95% этиловый спирт. Объемное соотношение сырье-спирт 1:1. Последовательность и

продолжительность остальных этапов аналогичны этапам в процессе сверхкритической экстракции с использованием чистого диоксида углерода в качестве экстрагента. Следует отметить, что в ходе этапа динамической экстракции в сборник поступает смесь экстракта и этилового спирта.

### Результаты

С помощью разработанной методики были проведены экспериментальные исследования по извлечению экстракта из якорцев стелющихся. На рисунке 3 представлены полученные экстракты.

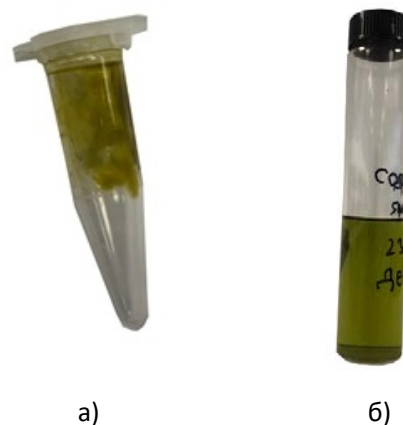


Рисунок 3 - внешний вид экстракта: а) полученного с помощью экстракции чистым сверхкритическим диоксидом углерода; б) полученного с помощью экстракции сверхкритическим диоксидом углерода с этиловым спиртом

После проведения процесса с помощью экстракции чистым сверхкритическим диоксидом углерода была получен вязкий темно-зеленый экстракт (рисунок 3.а), а с помощью экстракции сверхкритическим диоксидом углерода с этиловым спиртом получена жидкая смесь экстракта с этиловым спиртом темно-зеленого цвета (рисунок 3.б). Выход экстракта в первом случае составил 3-5 масс.%, во втором случае 5-7 масс.%. Разница в полученных массовых выходах может быть связана с тем, что в случае использования этилового спирта в качестве соразтворителя происходит более эффективное извлечение полярных БАВ. В дальнейшем будут

разработаны аналитические методики по определению составов, полученных экстрактов.

### Выводы

В ходе исследования разработана методика получения экстрактов якорцев стелющихся с применением процесса сверхкритической экстракции. Были получены экстракты якорцев стелющихся с применением в качестве экстрагента как чистого сверхкритического диоксида углерода, так и его смеси с этиловым спиртом в качестве соразтворителя. Установлено, что использование этилового спирта в качестве соразтворителя позволяет увеличить массовый выход получаемого экстракта якорцев стелющихся. В дальнейшем будут разработаны аналитические методики для определения составов, полученных экстрактов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-008.*

### Используемая литература

1. Azmir J. et al. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review //Journal of food engineering. – 2013. – Т. 117. – №. 4. – С. 426-436.
2. Гречухин А. И. и др. Биологически активные вещества травы Якорцев стелющихся (*Tribulus terrestris* L.), произрастающей на территории Астраханской области //Фармацевтические науки: от теории к практике. – 2016. – С. 117-119.
3. Аффиф А. и др. Фитохимическое исследование травы якорцев стелющихся //Фармация и фармакология. – 2019. – Т. 7. – №. 6. – С. 346-355.
4. Usman H., Abdulrahman F. I., Ladan A. H. Phytochemical and antimicrobial evaluation of *Tribulus terrestris* L. (Zygophyllaceae). Growing in Nigeria //Res. J.

Bio. Sci. Medwell Journals. – 2007. – Т. 2. – №. 3. – С. 244-247.

5. Худенко П. Е., Терёшина Н. С., Морохина С. Л. Химический состав и использование в медицине Якорцев стелющихся (*Tribulus terrestris* L.) //Молодые ученые и фармация XXI века. – 2015. – С. 416-420.

6. Roaiah M. F. et al. Pilot study on the effect of botanical medicine (*Tribulus terrestris*) on serum testosterone level and erectile function in aging males with partial androgen deficiency (PADAM) //Journal of Sex & Marital Therapy. – 2016. – Т. 42. – №. 4. – С. 297-301.

7. Fernández-Lázaro D. et al. Effects of *Tribulus terrestris* L. on Sport and Health Biomarkers in Physically Active Adult Males: A Systematic Review //International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2022. – Т. 19. – №. 15. – С. 9533.

8. Великородов А. В. и др. Химический состав масла семян арбуза, выделенного методом сверхкритической флюидной экстракции //Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – №. 12-1. – С. 124.

9. Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P. The Properties of gases and liquids: учебное пособие. - New York: The McGraw-Hill Companies, 2001. - 768 с.

10. Попова А. С. Исследование метода сверхкритической флюидной экстракции для выделения биологически активных веществ багульника //Достижения вузовской науки. – 2015. – №. 17. – С. 132-141.

11. Максудов Р. Н. и др. Экспериментальная установка для проведения процессов сверхкритической флюидной экстракции с использованием жидкого соразтворителя //Вестник Казанского технологического университета. – 2004. – №. 2. – С. 168-172.

12. Ghoreishi S. M., Bataghva E., Dadkhah A. A. Response surface optimization of essential oil and diosgenin extraction from *Tribulus terrestris* via supercritical fluid technology //Chemical Engineering & Technology. – 2012. – Т. 35. – №. 1. – С. 133-141.

Теплицкая М.А. Манюкова И.И.

## ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ. СОХРАНЕНИЕ ЭКОСИСТЕМЫ РЕГИОНА

**Теплицкая Мария Андреевна**, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга.

**Манюкова Ирина Игоревна**, к.т.н., доцент кафедры логистики и экономической информатики.

e-mail: [teplitskayaM@yandex.ru](mailto:teplitskayaM@yandex.ru)

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

*В данной статье затрагиваются проблемы охраны водных объектов, воздушного бассейна, а также ликвидация и обращение с отходами. Приведены действующие государственные программы для решения экологических проблем в Иркутской области, а также предложены мероприятия по их устранению.*

**Ключевые слова:** водные объекты, воздух, отходы.

## IRKUTSK REGION. PRESERVATION OF THE ECOSYSTEM OF THE REGION

Teplitskaya Maria Andreevna, Manyukova Irina Igorevna.

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

*This article deals with the problems of protection of water bodies, air basin, as well as the elimination and management of waste. The current state programs for solving environmental problems in the Irkutsk region are presented, as well as measures to eliminate them are proposed.*

**Keywords:** water bodies, air, waste.

Иркутская область остается одним из регионов России с наиболее неблагоприятной экологической обстановкой.

Приоритетами экологической политики для региона являются сокращение объемов сбрасываемых в водные источники неочищенных сточных вод и выбросов вредных веществ в атмосферу, снижение уровня загрязнения атмосферного воздуха, эффективное обращение с отходами производства и потребления, формирование комплексной системы обращения с твердыми коммунальными отходами, включая ликвидацию свалок, обеспечение устойчивого развития экологически значимых природных комплексов, сохранение биологического разнообразия животного и растительного мира Иркутской области.

В наибольшей степени решению экологических проблем региона будет способствовать участие в национальном проекте «Экология» и во входящих в его состав федеральных проектах - «Комплексная система обращения с твердыми коммунальными отходами», «Чистый воздух», «Сохранение озера Байкал».

Отдельной масштабной проблемой, в высшей степени актуальной для Иркутской области, является правовое регулирование в области охраны озера Байкал, поскольку он является объектом Всемирного наследия ЮНЕСКО, присвоенный в декабре 1996 года Комитетом по мировому наследию ЮНЕСКО. Поэтому на территории объекта запрещено строительство, что вызывает социальную напряженность.

Предполагаемое решение проблем: создание заказников в близи озера, где разрешено строительство, а также внедрение водного туризма и кемпинга.

### **Охрана водных объектов**

Основными проблемами являются: сброс сточных вод и загрязнение прибрежной зоны

Цели, основные задачи и приоритетные направления развития охраны водных объектов Иркутской области сформулированы в национальном проекте «Экология», региональный проект «Сохранение озера Байкал»

Целью является экологическое оздоровление водных объектов, включая озеро Байкал.

В рамках проекта для региона запланированы следующие мероприятия: реконструкция канализационных очистных сооружений; укрепление береговой линии озера Байкал в Листвянке; ликвидация отходов целлюлозно-бумажного комбината; постройка и введение в эксплуатацию канализационных очистных сооружений в количестве 16 объектов, переоснащение и модернизация 5 из уже действующих; организация двух пунктов по приему ТКО с судов, которые заходят в акваторию озера.[1]

Отдельное направление – предотвращение загрязнения водоема в результате туризма. Ежегодно на Байкал приезжает до 2 млн туристов. После них остаются свалки мусора, которые ухудшают состояние акватории озера.

На данный момент по программе выполнены следующие мероприятия: реконструкция канализационных очистных сооружений правого берега города Иркутска.

Предполагаемое решение проблем (проектирование): капитальный ремонт гидротехнических сооружений, находящихся в муниципальной собственности муниципальных образований Иркутской области; сокращение сбросов загрязняющих веществ в водные объекты Иркутской области, в том числе Байкальской природной территории за счет реализации мероприятий по ремонту, реконструкции и модернизации канализационных очистных сооружений и ремонту канализационных сетей; установление коммунальных баков для ТКО на побережье озера Байкал, для предотвращения попадания отходов в воду и образования мусорных свалок, а также отслеживание

накопленных баков (контроль будет осуществлять Муниципалитет Иркутской области, отдел природоохранной деятельности)

#### **Чистый воздух**

Основными проблемами являются: прироста объемов выбросов парниковых газов за счет увеличения объемов сжигания топлива

Цели, основные задачи и приоритетные направления развития сформулированы в национальном проекте «Экология», региональный проект «Чистый воздух»

В программе поставлена задача обеспечить кардинальное снижение уровня загрязнения атмосферного воздуха в крупных промышленных центрах, в том числе уменьшение не менее чем на 20 процентов совокупного объема выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух в наиболее загрязненных городах. В частности, в федеральный проект «Чистый воздух» включен г. Братск. Также поставлена задача снизить совокупный объем выбросов в атмосферный воздух в г. Братске не менее чем на 20% к 2024 году.

В настоящее время на территории муниципального образования города Братска осуществляется проведение эксперимента по квотированию выбросов загрязняющих веществ (за исключением радиоактивных веществ) в атмосферный воздух на основе сводных расчетов, формирование перечня объектов, для которых устанавливаются квоты выбросов, определение допустимых вкладов в концентрацию приоритетного загрязняющего вещества в атмосферном воздухе для квотируемых объектов и квот выбросов. Также осуществляется работы по проведению сводных расчетов, которые позволяют комплексно оценить негативное воздействие на атмосферный воздух как крупных промышленных предприятий, автотранспорта, так и иных источников, а также оценить достаточность (недостаточность) мероприятий, выполняемых предприятиями, направленных на снижение выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, для принятия управленческих решений и ужесточения установленных нормативов предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ.[2]

Предполагаемое решение проблем (проектирование): переход общественного транспорта на газомоторное топливо; снижение выбросов загрязняющих веществ от предприятий теплоэнергетики и частного сектора (не газифицированного) за счет проведения мероприятий по газификации частного сектора, модернизации и капитального ремонта действующих мощностей теплоэнергетического комплекса (переход предприятий на уголь + газ); создание условий для самоочищения атмосферного воздуха: увеличение площади озеленения города; строительство

лесопитомника для выращивания саженцев для озеленения жилой застройки города; создание лесопаркового зеленого пояса вокруг г. Братска.

#### **Ликвидация и обращение с отходами**

Основными проблемами являются: большое количество свалок отходов, в том числе несанкционированных

Цели, основные задачи и приоритетные направления развития охраны водных объектов Иркутской области сформулированы в национальном проекте «Экология», региональный проект «Комплексная система обращения с твердыми коммунальными отходами»

В программе поставлена задача создания организации, которая обеспечит дополнительное финансирование, необходимое для производства мощностей по ТКО; введение в действие нормативно-правовых актов для обеспечения деятельности этой организации; введение в действие нормативно-правовых актов, регламентирующих и обеспечивающих формирование системы обращения с ТКО; инвентаризация всех мусорных полигонов, на которых размещаются отходы, проверка их соответствия территориальным схемам обращения с ТКО; модернизация системы учета ТКО, дополнение их необходимым функционалом.[3]

В настоящее время с целью организации сбора отходов в местах их образования установлены дополнительные контейнеры вместимостью 0,75 куб. м в ряде поселений Иркутской области.

Предполагаемое решение проблем (проектирование): создание мусороперерабатывающих комплексов, объектов обезвреживания опасных отходов, мусороперегрузочных и мусоросортировочных комплексов. Наиболее перспективным для развития системы обращения ТКО является строительство мусороперегрузочных станций, объектов размещения отходов (полигонов) с элементом сортировки и мусороперерабатывающего комплекса.

#### **Список литературы**

1. Региональный проект «Сохранение озера Байкал» [Электронный ресурс] – URL: <https://irkobl.ru/region/priority/ecology/folder3/index.php?type=special>
2. Региональный проект «Чистый воздух» [Электронный ресурс] – URL: <https://irkobl.ru/region/priority/ecology/folder1/index.php?type=special>
3. Региональный проект «Комплексная система обращения с отходами» [Электронный ресурс] – URL: <https://irkobl.ru/region/priority/ecology/folder4/index.php?type=special>



УДК 656.1/.5:656.222.6:656.629:656.7.025

Волкова М.А., Горшков И.А., Меньшова И.И.

## МОДЕРНИЗАЦИЯ ТРАНСПОРТНО-ЛОГИСТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, КАК ИНСТРУМЕНТ СТРАТЕГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНА - ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ

**Волкова Мария Александровна**, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: mwolfdoo@gmail.com;

**Горшков Илья Алексеевич**, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

**Меньшова Ирина Игоревна**, к.т.н., доцент кафедры логистики и экономической информатики.

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

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

*Представлен обзор текущего состояния транспорта Иркутской области и даны предложения по его модернизации. Рассмотрены железнодорожный, авиационный, водный и автомобильный транспорты. Обзор основан на официальных планах развития в Иркутской области транспортной инфраструктуры.*

**Ключевые слова:** железные дороги, авиация, судоходство, автомобиль, городской проект, Иркутск

## MODERNIZATION OF TRANSPORT AND LOGISTICS SYSTEM AS A TOOL FOR STRATEGIC DEVELOPMENT OF THE REGION - IRKUTSK REGION

Volkova Maria Alexandrovna, Gorshkov Ilya Alexeyevich, Menshova Irina Igorevna

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

*A review of the current state of transport in the Irkutsk region was made and suggestions for its improvement were given. Railroad, aviation, water and automobile transport were considered. The review is based on the official plans of the Irkutsk region to improve the economy of the region.*

**Keywords:** railroads, aviation, shipping, vehicle, city project, Irkutsk

Транспортная система Иркутской области представлена всеми видами транспорта: железнодорожным, автомобильным, воздушным, внутренним водным, трубопроводным, электрическим городским, сетью автомобильных и железных дорог. В соответствии с [1] на 2020 – 2026 годы план мероприятий позволит привлечь значительный пассажиропоток и улучшить экономическое и социальное состояние региона.

### Железнодорожный транспорт

По территории Иркутской области проходят участки Восточно-Сибирской и Красноярской железных дорог: Иркутск – Тайшет, Тайшет – Саянская, Иркутск – Улан-Удэ, Лена-Восточная – Северобайкальск, Тайшет – Лена-Восточная, Кварцит – Лепёшкино, Плащечная – Чунояр. Ежегодно около 10 млн человек пользуются услугами пригородных электропоездов. Громадный пассажиропоток, доступная стоимость проезда, а также высокий уровень транспортного обслуживания населения делают систему пригородных пассажирских перевозок главным видом транспорта на территории Иркутской области [2].

На сегодняшний день единственным перевозчиком пассажиров в пригородном сообщении железнодорожным транспортом на полигоне обслуживания Восточно-Сибирской железной дороги является АО «Байкальская пригородная пассажирская компания» [3].

В сфере пригородных перевозок приоритетными задачами являются:

- повышение операционной эффективности пригородных пассажирских компаний;
- удовлетворение спроса на наиболее загруженных маршрутах и растущих рынках;
- рост привлекательности пригородных перевозок для потребителей за счет обновления подвижного состава, оптимизации расписания движения, роста маршрутной скорости, совершенствования систем продажи билетов;
- обеспечение полного покрытия выпадающих доходов по государственному заказу;
- развитие технологий внутригородских перевозок и интеграции городских железнодорожных маршрутов с пригородным сообщением и перевозками другими видами транспорта.

Достижение поставленных задач осуществляется реализацией следующих проектов:

1. Увеличение пропускной и провозной способности Байкало-Амурской и Транссибирской магистралей за счет работ по обеспечению безубыточности деятельности перевозчиков.
2. «Городская электричка» - перевозок в пригородном сообщении и развития транспортного обслуживания в агломерациях [4].
3. Обновление парка подвижного состава в связи с выбытием из-за окончания срока службы через программы ОАО «РЖД».

### Авиационный транспорт

Аэропортовая сеть Иркутской области включает в себя 2 международных аэропорта федерального значения в городах Иркутск и Братск [5], а также 4 аэропорта местных воздушных линий в

Усть-Куте, Киренске, Ербогачене и посёлке Мама [6]. Суммарный годовой пассажиропоток аэропортов и посадочных площадок Иркутской области по результатам последних нескольких лет имеет положительную динамику и по итогам 2019 года составил 2 849,5 тыс. человек.

ФГУП «Администрация гражданских аэропортов (аэродромов)» является балансодержателем имущества гражданских аэродромов и находится в ведении Федерального агентства воздушного транспорта. Указанное предприятие осуществляет управление имуществом аэродромных комплексов и выступает заказчиком по проектированию и строительству аэродромной инфраструктуры.

Иркутскую область обслуживают дела 26 авиакомпаний [7], что на 10 больше, чем 10 лет назад [6]. Это говорит о хорошем развитии авиатранспорта в регионе.

Основной проблемой такого транспорта является разрушенное состояние аэропортов и обслуживающих их структур [6].

Проекты по улучшению авиатранспорта Иркутской области делятся на 3 категории:

1. Реконструкция уже существующего аэропортового комплекса. Особенно остро в этом нуждается аэропорт Братск.
2. Строительство нового аэропортового комплекса. По геоэкономическим параметрам наиболее подходящим местом является город Бодайбо. В некоторых северных регионах Иркутской области нет сообщения, кроме воздушного, поэтому создание аэропортов крайне актуально [8].
3. Развитие малой региональной авиации во всех 4 аэропорта местного авиасообщения.

### **Водный транспорт**

Судоходство в Иркутской области осуществляется по внутренним водным путям Байкало-Ангарского и Ленского бассейнов. Общая протяженность внутренних водных путей, входящих в перечень внутренних водных путей составляет 8074 км, из них 4039 км – с гарантированными габаритами судовых ходов.

Внутренние водные пути обслуживаются ФБУ «Администрация Байкало-Ангарского бассейна» и ФБУ «Администрация Ленского бассейна». Основные судоходные пути Иркутской области проходят по озеру Байкал, Иркутскому, Братскому и Усть-Илимскому, а также по рекам Ангара, Лена, Нижняя Тунгуска, Непа, Витим, Киренга, Жуя, Мама и Чара. Судоходных гидротехнических сооружений в Иркутской области нет, имеются речные порты: Иркутский, Братский, Байкальский, Осетровский, Киренский, а также причал Усть-Кут. Благодаря множеству рек, водный транспорт составляет 10% от числа всех грузоперевозок [9].

Из-за снеготаяния и распутиц для некоторых территорий Иркутской области водный транспорт является безальтернативным, поэтому одним из

проектов модернизации такого транспорта является переоборудование, модернизация и ремонт судов в целях осуществления регулярного пассажирского сообщения.

Популярность озера Байкал привлекает туристов со всего мира, поэтому одним из актуальных трендов развития экономики Иркутской области является рост ее туристической привлекательности. В связи с этим необходимо улучшить качество, экологичность, комфортабельность транспортных услуг. Это достигается за счёт обеспечения безопасности судов, курсирующих по озеру, и строительства, реконструкции причальных сооружений на остановочных пунктах водного транспорта.

Внутренний водный транспорт является составной частью транспортного комплекса, обеспечивающего реализацию северного завоза для Иркутской области и Республики Саха. Поэтому необходимо субсидирование межрегиональных перевозок внутреннего водного транспорта.

### **Автомобильный транспорт**

В настоящее время все городские округа Иркутской области имеют автотранспортное сообщение с областным центром. Большинство районных центров также связаны с городом Иркутском автобусными маршрутами регулярного сообщения.

С 90-ых годов наблюдается снижение использования автотранспорта и его замена железнодорожным [10].

В XXI веке важной задачей является переход автотранспорта на альтернативные виды топлива, так как около 40% суммарных выбросов загрязняющих веществ в атмосферу приходится на транспорт [11]. Использование природного газа в качестве моторного топлива позволяет снизить выбросы вредных веществ в окружающую среду, повысить ресурс двигателей и срок эксплуатации транспортных средств.

Вышеописанный переход достигается за счёт развития рынка газомоторного топлива и обеспечения синхронизированного развития парка газомоторных транспортных средств. Поэтапность выполнения позволит снизить себестоимость перевозок, повысить энергоэффективность транспортной системы и уменьшить негативное воздействие транспорта на окружающую среду.

В связи с отсутствием автомобильных дорог, удовлетворяющих требованиям обеспечения безопасности дорожного движения, а также в связи со значительной удаленностью от областного центра не организовано регулярное автобусное сообщение из города Иркутска в Бодайбинский, Казачинско-Ленский, Киренский, Мамско-Чуйский и Катангский муниципальные районы.

Проблема непригодности значительной части дорог по своему транспортно-эксплуатационному состоянию для установления регулярного автобусного сообщения должна решаться с помощью ремонта дорог, трамвайных путей и контактных

линий, что создаст условия для развития пассажирского городского автомобильного и наземного электрического городского пассажирского транспорта.

Для организации автобусного сообщения необходимо строительство новых автобусных остановок, парков и обновление автобусов, курсирующих на территории Иркутской области.

Также остро стоит проблема износа уже существующего автомобильного и наземного электрического транспорта, в связи с чем актуален проект по модернизации и замене такого транспорта.

Строительство обходов крупных городов позволит увеличить пропускную способность путём перераспределения транзитных потоков, а также уменьшить транспортную нагрузку на улично-дорожную сеть, что в целом повысит безопасность дорожного движения и качество жизни населения.

Проекты по развитию сети дорог, обеспечивающих выход в северные районы Республики Бурятия, восточные районы Красноярского края и в Республику Саха, позволят развить межмуниципальное сообщение регионов России.

Общим решением комплексных проблем транспортного комплекса является:

1. Расширение перечня социально-значимых маршрутов транспорта;
2. Повышение качества оказываемых транспортных услуг;
3. Увеличение зоны покрытия услугами транспорта и связи для отдаленных и труднодоступных сельских населенных пунктов;
4. Обеспечение муниципальных районов и населенных пунктов круглогодичной автодорожной связью с сетью автомобильных дорог общего пользования;
5. Комплексное обустройство автомобильных дорог регионального и межмуниципального значения искусственным освещением, тротуарами и ограждениями в черте населённых пунктов;
6. Применение новых технологий и материалов;
7. Субсидирование регулярных пассажирских перевозок на социально значимых маршрутах транспорта.

## Выводы

Перспективы развития транспортной инфраструктуры Иркутской области связаны модернизацией и реконструкцией объектов регионального и межмуниципального транспорта.

## Список литературы

1. Постановление Правительства Иркутской области от 18 февраля 2019 года № 124-пп «О внесении изменений в государственную программу Иркутской области «Реализация государственной политики в сфере дорожного хозяйства» на 2019-2024 годы». Электронный ресурс. URL.
2. Чубарова И. А., Дудакова А. В. Развитие инфраструктуры пригородных железнодорожных перевозок Иркутской области //Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2018. – №. 3 (59). – С. 107-116.
3. РЖД и Иркутская область создадут Байкальскую пригородную пассажирскую компанию : сайт. – URL: <https://www.irk.ru/news/20100909/company/> (дата обращения: 04.12.2022).
4. Оленцевич В. А., Упырь Р. Ю., Антипина А. А. Эффективность внедрения интервального регулирования движения поездов по системе "виртуальная сцепка" на участке //Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2020. – №. 2 (66). – С. 182-189.
5. Солдатов Я. Н. Стратегия развития региональных аэропортов //Символ науки. – 2019. – №. 5. – С. 50-56.
6. Шолохова Д. Л., Янашек Д. С. Региональный рынок коммерческих авиаперевозок в Иркутской области //Юридическая наука в XXI веке. – 2018. – С. 174-175.
7. Международный аэропорт Иркутск : Представительства авиакомпаний : сайт. – URL: <https://iktport.ru/ru/passengers/airlines.html> (дата обращения: 05.12.2022).
8. Цыкунов Г. А. Малые города Иркутской области: анализ социально-экономического положения //Историко-экономические исследования. – 2020. – Т. 21. – №. 1. – С. 80-96. Р. =.
9. Труфанов Д. А. Роль транспорта в региональной экономике: проблемы и перспективы развития //Global and Regional Research. – 2020. – Т. 2. – №. 2. – С. 114-119.
10. Еделев А. В. Загрязнение байкальской природной территории: автомобильный транспорт //Прогрессивные научные исследования: теория, методология и практика применения. – 2020. – С. 33-36.
11. Зайцева Н. В. и др. Гигиеническая оценка динамики уровня загрязнения атмосферного воздуха в Российской Федерации //Анализ риска здоровью-2020 совместно с международной встречей по окружающей среде и здоровью Rise-2020 и круглым столом по безопасности пита.

УДК 004.05

Гайдукова М.О., Шушунова Т.Н., Челноков В.В., Аверина Ю.М.

## АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ В СФЕРЕ ИНФОРМАЦИОННОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ЦИФРОВОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НАУКОЕМКИХ ПРОИЗВОДСТВ В РФ

Гайдукова Мария Олеговна – магистр 2-го года обучения кафедры менеджмента и маркетинга;  
Шушунова Татьяна Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры менеджмента и маркетинга;  
Челноков Виталий Вячеславович – доктор технических наук, профессор кафедры Логистики и экономической информатики;

Аверина Юлия Михайловна – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой Логистики и экономической информатики;

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.

*В статье рассмотрены причины и цели процесса импортозамещения информационного обеспечения наукоемких предприятий в РФ. Приведены возможные альтернативные варианты перехода промышленных предприятий на отечественное программное обеспечение в целях достижения непрерывности управления бизнес-процессами.*

*Ключевые слова: импортозамещение, программное обеспечение, промышленность, бизнес-процесс, управление, эффективность, цифровая трансформация.*

## CURRENT DIRECTIONS OF IMPORT SUBSTITUTION IN THE FIELD OF INFORMATION SUPPORT FOR THE DIGITAL TRANSFORMATION OF SCIENCE-INTENSIVE ENTERPRISE IN THE RUSSIAN FEDERATION

Gaidukova M.O.<sup>1</sup>; Shushunova T.N.<sup>1</sup>; Chelnokov V.V.<sup>1</sup>; Averina Y.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the reasons and goals of the process of import substitution of information support for science-intensive enterprise in the Russian Federation. Possible alternative options for the transition of industrial enterprises to domestic software in order to ensure the continuity of business process management are presented.*

*Keywords: import substitution, software, industry, business process, management, efficiency, digital transformation.*

### Введение

Процесс импортозамещения рассматривается с двух сторон: с одной стороны, как инструмент для развития экономической стратегии региона и страны в целом, с другой – как ключевой фактор в наращивании экспортного потенциала. Под импортозамещением в инновационной экономике понимается процесс воспроизводства высокотехнологичных товаров, услуг, новых технологий, оборудования, драйверами которых выступает рост внешнего и внутреннего спроса и уровень развития высоко- и среднетехнологичных видов экономической деятельности [2].

Импортозамещение в управлении информацией на предприятии является одним из приоритетных направлений, которое предусматривает переход на оборудование и ПО отечественного производства. Даже при условии полного перехода на оборудование и прикладное программное обеспечение российского производства, использование зарубежных средств защиты информации не исключает серьезные риски для ведущих отраслей страны.

### Исследование актуальных направлений импортозамещения программного обеспечения

С учетом существующих внешних вызовов, которые с 2014 года имеют большое влияние на развитие России и внедренной западными партнерами санкционной политики, российское руководство пришло к логическому выводу о том, что импортозамещение – это уже острая необходимость.

Тем более для этого есть все ресурсы: человеческие, промышленные, технологические.

Сразу несколько крупных иностранных вендоров, специализирующихся в сфере интеграции цифровых продуктов для инфраструктуры и технического оборудования, приняли решение о приостановке сотрудничества с клиентами из России в начале 2022 года. Отдельные сервисы уже стали недоступны, что вынуждает частные и госкомпании искать альтернативные варианты, способные гарантировать полноценное функционирование ключевых ИТ-систем. Проблема затрагивает практически все сегменты бизнеса, поскольку современные офисные приложения и средства коммуникации рассчитаны преимущественно на использование зарубежных разработок.

В начале марта 2022 года об уходе с российского рынка объявили четыре крупных поставщика программного обеспечения: ЕРАМ, Oracle, Microsoft и SAP. Oracle создает системы управления базами данных и ресурсами предприятия, провайдит облачное ПО и сдает в аренду серверное оборудование. ЕРАМ разрабатывает заказное программное обеспечение.

Услугами компаний пользовались крупнейшие российские корпорации: например, среди клиентов SAP в России такие крупные компании как Газпром, Лукойл, Роснефть, РЖД, ТНК-ВР, Сбербанк России, АФК «Система», Сургутнефтегаз, АК «Транснефть», Холдинг МРСК, КАМАЗ.

Компания SAP стала первым в России зарубежным разработчиком программного обеспечения для управления всеми сферами предприятия, высокий уровень безопасности программного обеспечения которого был подтвержден специалистами Министерства Обороны РФ.

Стоит отметить, что прекращение поддержки вовсе не означает, что все ПО выключается и больше ничего не работает. Конечно, нужно смотреть условия ухода каждой компании отдельно, но, как правило, речь идет о прекращении обновлений.

Эффективность реализации намеченной стратегии во многом будет зависеть от того, сколько времени бизнесу и госкомпаниям понадобится для адаптации к новым техническим решениям. Пошаговый алгоритм в данном случае должен способствовать тщательной проработке каждой из запланированных стадий и безболезненности перехода к следующим этапам. Обобщая последовательность действий, можно выделить четыре основных пункта:

1. Планирование. Определение требований, которым должны соответствовать софт и оборудование, за счет тестирования системы и выявления функционально значимых компонентов.

2. Выбор продуктов, соответствующих заявленным стандартам.

3. Подготовка к интеграции нового ПО. Резервное копирование, тестовое внедрение, формирование конфигурации для критически значимых обновлений.

4. Полноценное внедрение. Отслеживание производительности и надежности, сопоставление настроек и получаемых результатов, формирование пользовательских инструкций и проведение обучения персонала.

В настоящее время импортозамещение программного обеспечения стоит в числе первоочередных мер Правительства РФ. Многие поставщики отечественного программного обеспечения получают поддержку своих программных продуктов от государства и компаний, что создает прочную основу для импортозамещения в сфере программного обеспечения, существенного сокращения риска утечки конфиденциальных данных в пользу геополитических конкурентов, так как зависимость наших предприятий от импортной ИТ-продукцию, в том числе программного обеспечения, представляет угрозу для национальной безопасности.

Одним из ключевых инфраструктурных элементов политики импортозамещения является Единый реестр российских программ для электронных вычислительных машин и баз данных, который находится в ведении Министерства коммуникаций. Процесс перехода идет давно и уже с 2016 года существует реестр отечественного программного обеспечения, который составляет Минцифры. В реестре перечислены информационные системы, разработанные на территории Российской Федерации.

Программное обеспечение, которое включается в этот Реестр, считается «российским

софтом» и его следует покупать государственным и муниципальным заказчикам вместо своих зарубежных эквивалентов. Если государственный заказчик решил использовать программное обеспечение не из указанного Реестра, то он должен представить письменное обоснование такого выбора с указанием того, какие именно функциональные/технические или эксплуатационные параметры российского программного обеспечения не соответствуют специфике его потребности. Такое обоснование должно быть опубликовано вместе с другими конкурсными документами и может быть оспорено заинтересованной стороной (например, производителем российского аналога ПО или надзорным органом).

По состоянию на декабрь 2022 года Реестр насчитывает свыше 15000 компьютерных программ всех классов от более 4000 разработчиков [5].

С 2025 года, в соответствии с Указом Президента РФ [1], будет недопустимо использование западного софта в критической инфраструктуре, а уже с 31 марта текущего года запрещена закупка импортного оборудования без соответствующего согласования. Ограничения на государственные закупки иностранного программного обеспечения применяются прежде всего к государственным заказчикам, т.е. органам государственной власти и иным государственным субъектам, осуществляющих закупку товаров и услуг для государственных или муниципальных нужд и финансируемых из бюджета. Такие закупки осуществляются в рамках действия Федерального закона от 5 апреля 2013 г. № 44-ФЗ "О контрактной системе в сфере закупок товаров, работ, услуг для обеспечения государственных и муниципальных нужд". Однако существует еще один закон, который применим к коммерческим компаниям с полной или частичной государственной собственностью. Компании, работающие в соответствии с Федеральным законом от 18 июля 2011 г. № 223-ФЗ «О закупках товаров, работ, услуг отдельными видами юридических лиц» могут приобретать программное обеспечение без ограничений. Однако есть планы по расширению требований импортозамещения, в том числе относящихся к программному обеспечению, и на эти также организации.

Программное обеспечение может быть включено в Единый реестр российских программ для электронных вычислительных машин и баз данных только в том случае, если оно соответствует одновременно ряду критериев, одним из которых является соблюдение требования, по которому право собственности («исключительное всемирное и неограниченное право») на программное обеспечение должно принадлежат одному или нескольким из следующих субъектов:

- Российская Федерация; субъект Российской Федерации или муниципалитет;
- гражданин Российской Федерации;
- российская некоммерческая организация, в которой юридическое лицо назначается прямо или

косвенно одним или несколькими из вышеупомянутых правообладателей, при условии, что иностранное юридическое или физическое лицо не может влиять на его решения;

- российская коммерческая организация, в которой один или несколько вышеперечисленных правообладателей владеют более 50% уставного капитала/доли участия напрямую или косвенно.

Рассматриваемый критерий права собственности, принадлежащей российскому лицу, направлен на обеспечение свободы действий, поскольку предполагается, что такие действия де-юре не подлежат иностранным санкциям и не смогут быть «управляемым извне». Местные дочерние компании иностранных поставщиков не соответствуют вышеуказанному требованию.

Другое требование направлено на то, чтобы программное обеспечение могло свободно продаваться в Российской Федерации. Хотя это требование может быть самоочевидным, но оно связано с крымской проблема. Программное обеспечение, включенное в Реестр, должно быть потенциально доступным для использования и в регионах Крым и г. Севастополь. Это может расцениваться как ответ на санкции, введенные в отношении Крымского региона США, Евросоюзом и некоторыми другими странами, в соответствии с которыми ввоз, продажа технологий в крымский регион запрещены за узким списком исключений

Программное обеспечение может быть включено в Единый реестр российских программ только в том случае, если годовая сумма платежей по любым лицензионным договорам и/или любым другим соглашениям в интересах иностранных сторон или любой российской организации, контролируемой такими иностранными лицами, не превышает 30% доходов, полученных Правообладателями от его коммерциализации. Это требование направлено на предотвращение требований импортозамещения путем создания де-юре местных российских юридических лиц, формально владеющих правами на программного обеспечения, но в финансовом отношении полностью зависящих от иностранной компании и поступающих от них лицензии или услуги. Однако, поскольку было признано, что может быть достигнут положительный эффект от включения некоторых иностранных компонентов в российское программное обеспечение, 30% порог для платежей иностранным компаниям был установлен в качестве компромисса.

К отечественному программному обеспечению предъявляется еще один критерий для включения в Реестр: если программное обеспечение содержит некоторые функции защиты данных, оно должно соответствовать действующим правилами защиты информации Российской Федерации, в том числе требование наличия соответствующих лицензий на разработку и производство продуктов для защиты данных и получить сертификацию Федеральной службы по техническому и экспортному контролю (ФСТЭК). Это должно подтвердить соответствие установленным требованиям и отсутствие любого

незадекларированного функционала. Если такое программное обеспечение предоставляется в качестве услуги или является частью информационной системы, разработанной правообладателем программного обеспечения, последний должен получить специальную лицензию на охрану конфиденциальной информации от ФСТЭК. Если программное обеспечение содержит функции шифрования для обслуживания и/или распространения, то может потребоваться лицензия от Федеральной службы безопасности, которая является регулятором шифровальных технологий в России.

Как показал анализ критериев к импортозамещению программного обеспечения экономические критерии не включены в список. Поэтому цена любой локальной компьютерной программы не имеет значения по сравнению с ценой иностранной программы. Государственный заказчик не может обосновать покупку иностранной программы, имеющей аналог в Реестре, утверждая, что иностранный продукт намного дешевле. Такой подход понятен: отечественные компании несут затраты на разработку программного обеспечения и ограничены потребностями местных рынков. Они не могут предоставить большие скидки, которые крупные иностранные корпорации могут себе позволить благодаря эффекту масштаба и совершенным механизмам разработки программ.

С другой стороны, такая ситуация противоречит сути процесса государственных закупок, который по своей сути является конкурентным механизмом за деньги в рамках бюджета. Налогоплательщики становятся субсидирующими в процессе разработки программного обеспечения.

В настоящее время так как многие государственные заказчики имеют устаревшие информационные системы с иностранным программным обеспечением достижение интероперабельности с ними может быть одним из основных требований для любого публичного заказчика. В таких случаях покупка иностранного программного обеспечения может быть оправдано, так как погоня за российским аналогом привела бы к дополнительным затратам со стороны бюджета и времени и в результате уязвимостей безопасности в этот период. Кроме того, зарубежное программное обеспечение может содержать некоторые функции, которые отсутствуют в их русском эквиваленте.

Прежде всего, промышленные компании будут пытаться решить проблему импортозамещения сетевого оборудования и систем хранения данных, хотя это очень не просто. Также важными направлениями с точки зрения импортозамещения будут являться виртуализация, ERP, BI и CRM-системы, а также информационная безопасность.

В настоящее время многие предприятия РФ до сих пор используют зарубежное ПО. Исключением не является и компания АО «Данон Россия». «Данон Россия» — российское подразделение французской корпорации [Danone](#), одно из немногих зарубежных предприятий, принявших решение остаться на

российском рынке, несмотря на нестабильную геополитическую ситуацию в мире. Как и все предприятия, находящиеся на территории РФ, компания АО «Данон Россия» имела риски срыва бизнес-процессов в результате ухода многих зарубежных вендоров программного обеспечения для управления промышленным предприятием. Это стало причиной подготовки российским предприятием ВСР плана по поиску и внедрению отечественного программного обеспечения. На сегодняшний день проект продолжает существовать и ИТ-департамент компании непрерывно работает над реализацией проекта и импортозамещением ПО SAPERP [3].

На пресс-релизе компании 14 октября 2022 года было объявлено решение «начать процесс передачи операционного контроля над бизнесом свежих молочных продуктов и продуктов на растительной основе в России». В связи с отказом французской корпорации от своих активов в России, вопрос импортозамещения ПО для управления российским предприятием становится все более актуальным.

По данным компании "Эдит Про", в 2021 г. большую часть российского ERP-рынка занимали западные вендоры - SAP, Oracle, Microsoft. На их долю приходилось около 60%. "1С" захватила более трети рынка (около 35%). Оставшуюся долю занимают российские компании "Галактика", "Парус" и "Компас".

По данным экспертов, в 2022 г., в связи с уходом зарубежных вендоров, на рынке сложилась ситуация, которая в перспективе приведет как к масштабированию бизнеса уже имеющихся игроков, так и к появлению новых (рис.1). Прежде всего перспективы получают те, кто имеет опыт в разработке бизнес-приложений, готовые к инвестициям и обладающие уникальными отраслевыми компетенциями. По прогнозам "Эдит Про", за два ближайших года доля "1С" на рынке ERP-систем может вырасти до 70%. Остальную часть поделят другие российские игроки, в том числе новички.

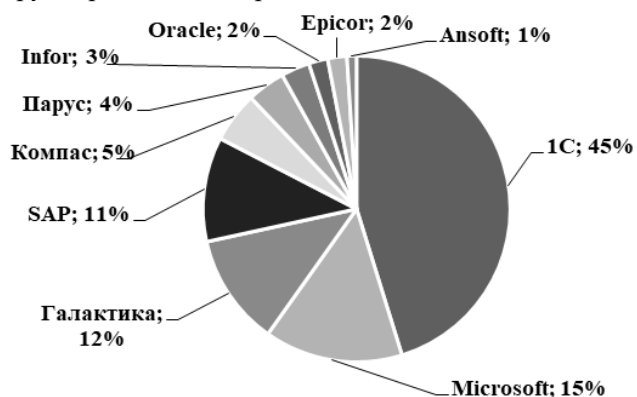


Рис 16 - Доля поставщиков ПО на российском рынке по количеству проектов, 2022

Как видно из диаграммы, в число наиболее популярных российских поставщиков услуг автоматизации входят 1С:ERP Управление

предприятием и Галактика. Ситуация сильно изменилась в 2022 году по причине ухода с российского рынка ключевых зарубежных игроков, отечественные ПО по прогнозам будут только наращивать свою долю.

Каждой из перечисленных систем присущи свои преимущества и недостатки, и потому, чтобы сделать обоснованный вывод, какая система лучше подходит для импортозамещения зарубежного ПО, следует детально рассмотреть каждую [4]. Учитывая количество игроков на рынке и количество предлагаемых ими программных продуктов рассмотрим ведущих поставщиков.

**«1С:ERP Управление предприятием 2» («1С:ERP»)** – флагманское решение «1С» для комплексной автоматизации средних и крупных предприятий различных отраслей промышленности. Программа особенно актуальна для многопрофильных предприятий, с технически сложным производством и большим количеством рабочих мест. Функционал 1С:ERP обеспечивает практически все основные бизнес-процессы предприятия, позволяя выполнять мониторинг ключевых показателей, выстраивать слаженное взаимодействие различных подразделений, создавать различные алгоритмы для оценки эффективности работы, как организации в целом, так и с детализацией по подразделениям и отдельным сотрудникам.

ERP «1С» предназначена для планирования ресурсов предприятия, анализа информации о ключевых показателях деятельности, необходимой для оперативного контроля и принятия управленческих решений. Ключевые возможности ERP «1С» [6]:

1. Управление производством;
2. Мониторинг и анализ показателей деятельности предприятия;
3. Управление затратами и расчет себестоимости;
4. Управление финансами и бюджетирование;
5. Управление продажами;
6. Регламентированный учет;
7. Управление взаимоотношениями с клиентами (CRM);
8. Управление персоналом и расчет заработной платы;
9. Управление закупками;
10. Управление складом и запасами;
11. Интеграция с «1С:Документооборот».

Основным принципом, который лег в основу разработки, стала универсальность, позволяющая применять программу на предприятиях самых различных сфер.

**Парус** – современное решение, разработанное специально для автоматизации управления и финансовой деятельности в государственных и коммерческих структурах.

Функциональность программы включает в себя:

1. Ведение регламентированного учета, работа с собственным и привлеченным капиталом;

2. Возможность выстраивать сложные бизнес-процессы и осуществлять управление ими;
3. Поддержка пользовательских видов учета, возможность преобразования данных в соответствии с требуемым видом учета;
4. Управление имуществом, рациональным расходованием производственных ресурсов, возможность управления финансовыми рисками;
5. Расчет зарплаты и формирование кассовых документов в приложении «Расчет зарплаты».

Преимуществами можно назвать:

1. Комплексность: задача решается в ходе взаимодействия всех основных функциональных подразделений;
2. Модульность: возможность приобретения отдельных модулей, необходимых для работы, и дополнительных по мере необходимости.
3. Еще одна интересная особенность Паруса – наличие «базы знаний» из более чем 26000 консультаций от специалистов в различных сферах управления предприятием, расположенных на специальном сервере, куда может зайти любой пользователь системы [6].

Главным недостатком при этом является закрытый программный код, что лишает пользователя возможности вносить какие-либо изменения. Любые модификации программного продукта могут осуществляться только разработчиками компании Парус за дополнительную плату, размер которой зависит от количества пользователей в системе, то есть может в итоге оказаться достаточно большим.

**Галактика** — система [ERP](#), адресованная средним и крупным предприятиям для информационной поддержки задач [стратегического планирования](#) и [оперативного управления](#) предприятием. Она разрабатывалась специально для крупных и средних предприятий, позволяя охватывать процессы, как отдельного филиала, так и холдинга в целом [6].

Функциональный диапазон системы достаточен, чтобы решать обширный перечень задач учета, покрывая большинство бизнес-процессов предприятия [6]:

1. Сокращение трудозатрат персонала на планирование, учет, контроль и мониторинг за счет централизации бизнес-процессов;
2. Поддержка любых видов обмена со сторонними системами;
3. Высокая производительность и возможность масштабируемости с быстрым увеличением числа параллельно работающих пользователей;
4. Консолидация данных;
5. Предустановленный OLAP для формирования отчетов по имеющейся информации;
6. Управляющие СУБД: Oracle, PostgreSQL, MS SQL Server и Pervasive PSQL, создание многоуровневой ИТ-архитектуры;

7. Высокая доступность (SLA);
8. Есть «отраслевки»;
9. Защита информации и персональных данных;
10. Поддержка МСФО, US GAAP.

Из недостатков системы по экспертным оценкам, система не является управляющей, не выполняя функцию оптимизации процессов.

#### Заключение

В 2021 году спрос на ERP (лицензии, услуги по внедрению и сопровождению, облачные решения) был стабильным и сохранил положительную динамику роста. В 2022 году, в связи с уходом с рынка России ключевых зарубежных вендоров ERP-систем, российские поставщики программных решений будут продолжать наращивать свой потенциал, занимая место зарубежных конкурентов. Необходимые условия будет обеспечивать официальная государственная поддержка ИТ-отрасли, направленная на импортозамещение.

#### Список литературы

1. Указ Президента РФ от 30.03.2022 N 166 "О мерах по обеспечению технологической независимости и безопасности критической информационной инфраструктуры Российской Федерации".
2. Асанова С. С. Формирование и реализация процессов импортозамещения в инновационной экономике: дис. канд. экон. наук: 08.00.05 Экономика и упр. нар. хозяйством (управление инновациями) / СГЭУ. Самара.: Изд-во СГЭУ, 2021. – 174 с.
3. Гайдукова, М. О. Проблемы импортозамещения программного обеспечения цифровой трансформации промышленных производств и поиск их оптимальных решений / М. О. Гайдукова, Т. Н. Шушунова // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 1(250). – С. 20-22. – EDN HZXVIB.
4. Крутова, Н. А. Проблема обеспечения экономической безопасности при импортозамещении программных продуктов в современных условиях введения санкций / Н. А. Крутова, А. Н. Крутов, О. В. Иванчина // Вестник СамГУПС. – 2022. – № 1(55). – С. 29-40. – EDN JOFBBU.
5. TADVISER. Государство. Бизнес. Технологии: сайт – Москва. – URL: [https://www.tadviser.ru/index.php/Статья:Крупные\\_проекты\\_импортозамещения\\_ПО\(дата\\_обращения:24.10.2022\)](https://www.tadviser.ru/index.php/Статья:Крупные_проекты_импортозамещения_ПО(дата_обращения:24.10.2022)). – Текст: электронный.
6. WISEADVICE.IT. 1С-интегратор: сайт – Москва. – URL: [https://wiseadvice-it.ru/o-kompanii/blog/articles/obzor-rossiiskogo-rynka-erp-sistem\(дата\\_обращения:24.10.2022\)](https://wiseadvice-it.ru/o-kompanii/blog/articles/obzor-rossiiskogo-rynka-erp-sistem(дата_обращения:24.10.2022)). – Текст: электронный.



УДК 658.5.012.7

Полякова П.М., Челноков В.В., Аверина Ю.М., Рудакова Н.А.

## АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИНТЕГРИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ МЕНЕДЖМЕНТА

Полякова Полина Максимовна – магистр 2-го года обучения кафедры менеджмента и маркетинга; [polina-polyar@mail.ru](mailto:polina-polyar@mail.ru)

Рудакова Наталья Алексеевна – магистр 2-ого года обучения кафедры технологии переработки пластмасс.

Челноков Виталий Вячеславович – доктор технических наук, профессор кафедры логистики и экономической информатики.

Аверина Юлия Михайловна – кандидат технических наук, заведующая кафедры логистики и экономической информатики.

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

*В статье обсуждается актуальная для химической промышленности проблема – внедрение интегрированной системы менеджмента в производства полимерных материалов, которые, в том числе, применяют аддитивные технологии производства пластмасс, позволяющих на основе 3D-моделей изготавливать любые изделия послойно. В статье указаны положительные стороны влияния внедренной интегрированной системы менеджмента на организацию производств, применяющих аддитивные технологии.*

*Ключевые слова: интегрированная система менеджмента, система менеджмента качества, система экологического менеджмента, система менеджмента безопасности труда и охраны здоровья, аддитивные технологии, полимерные производства.*

## ADDITIVE TECHNOLOGIES IN THE PRODUCTION OF POLYMER MATERIALS WITH AN INTEGRATED MANAGEMENT SYSTEM

Poliakova P.M., Chelnokov V.V., Averina U.M., Rudakova N.A.

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

*The article discusses an urgent problem for the chemical industry – the introduction of an integrated management system in the production of polymer materials, which, among other things, use additive technologies for the production of plastics, allowing on the basis of 3D models to produce any products in layers. The article shows the positive aspects of the impact of the implemented integrated management system on the organization of production facilities using additive technologies.*

*Keywords: integrated management system, quality management system, environmental management system, occupational safety and health management system, additive technologies, polymer production.*

Изделия из пластмассы в настоящее время нашли широкое применение во всех сферах жизни человека. Ежегодно потребление полимеров возрастает, появляются и развиваются новые технологии производства. Примером таких технологий являются аддитивные технологии, позволяющие создавать изделия из пластмасс путем послойного нанесения материала, предоставляя возможность производствам становиться более клиентоориентированными, создавать кастомизированные детали и выходить на мелкосерийное производство, при этом более выгодное, экологичное и безопасное, чем традиционные производственные технологии. Внедрение интегрированной системы менеджмента в производства также набирает все большие обороты, для поддержания конкурентных преимуществ и соблюдения целей устойчивого развития. Люди уделяют большое внимание проблемам окружающей среды, стараясь минимизировать антропогенное влияние не только в повседневной жизни, но и перестраивать производственные процессы для уменьшения нагрузки на окружающую среду. В последнее время предприятия стремятся ограничивать количество загрязнений, попадающих в воздух, почву и воду.

Интегрированная система менеджмента (ИСМ) подразумевает под собой создание на предприятии нескольких интернациональных систем менеджмента, соответствующих принятым стандартам [1]. Самыми распространенными для одновременного внедрения являются система менеджмента качества (ISO серии 9000:2000), охраны окружающей среды (ISO серии 14000) и охраны труда (ISO 45001). При этом очевидны плюсы от введения группы стандартов – это позволяет снизить издержки, по сравнению с независимым внедрением нескольких стандартов для системы управления.

Положительные эффекты от внедрения сразу интегрированной системы менеджмента, а не последовательных внедрений отдельных систем менеджмента, заключаются в следующем:

- отсутствие дублирования процессов, должностей, документов и функций подразделений;
- взаимосвязь между системами менеджмента качества, экологии, безопасности и охраны труда;
- руководство компании воспринимает все системы менеджмента как единое целое, повышая при этом эффективность планирования, контроля и управления;

– меньшая трудоемкость и потребность в ресурсах при одновременном внедрении;

– сроки внедрения сокращаются по сравнению с введением систем менеджмента по отдельности [1].

Если рассматривать ситуацию с производством из пластмасс, то следует отметить, что при разработке интегрированной системы менеджмента на таких производствах, процесс отслеживания качества изделий становится более простым, при этом возрастет скорость разработки продукции и планирования производства. ИСМ позволяет сократить издержки производства и затраты на изменения за счет стандартизации решений и повышения производительности. Выделившиеся ресурсы предприятия могут направлять на применение новых технологий, например, аддитивных. Они отличаются от других обязательным применением компьютерного моделирования для создания изделий. Цифровая трансформация становится неотъемлемой частью эволюции производственных процессов при переходе к новому технологическому укладу (Индустрии 4.0). Более того, специализированные программы по моделированию будут способствовать улучшению качества готовых изделий путем предварительного расчета появления коробления, поверхностных дефектов, определения мест спаев.

Для использования аддитивных технологий требуются перестройки внутренних процессов на предприятии, которые сложно сделать без согласованности в управлении всеми звеньями производства. Данную согласованность обеспечивает интегрированная система менеджмента.

Основное направление в разработке интегрированной системы менеджмента на предприятии является формализация всех процессов, методик, инструкций, определяющих как необходимо вести деятельность организации. Наличие таких зафиксированных процедур принципиально сокращает срок адаптации новых сотрудников на предприятии и содействует быстрому встраиванию новых технологических решений, в том числе и аддитивных технологий.

В настоящее время, под аддитивными технологиями подразумеваются производственные процессы, основанные на создании материального объекта на базе трехмерной модели, путем послойного соединения материалов, с использованием различных технологий и материалов.

Производство в общем случае состоит из следующих этапов: подготовка CAD – модели, создание STL-файла, разделение на слои, 3D- печать, финишная обработка, получение готового изделия [2].

Основные преимущества аддитивных технологий заключаются в уменьшении количества разрозненных деталей в готовой продукции, что облегчает и удешевляет сборку, колоссальная экономия сырья, так как по модели производится точный расчет количества необходимого материала и количество облоя минимально, изготовлении изделий даже со сложной геометрией, повышении мобильности производства и ускорении обмена данными, созданные один раз цифровые модели изделий могут передаваться на любую производственную площадку по сети.

В России аддитивные технологии внедряются в производства довольно низкими темпами, крупнейшие

игроки рынка полимеров, такие как компания ПАО «Сибур Холдинг» начали внедрение 3D-решений для ремонта и восстановления комплектующих для производственного оборудования. Из-за санкций, начали происходить сбои в поставках комплектующих, чтобы не допустить полной остановки производства из-за поломки одной детали, «Сибур» начали применять 3D-принтеры и 3D-сканеры в сочетании с программным обеспечением, что позволило быстро изготавливать необходимые детали [3]. Интегрированная система менеджмента, действующая на предприятии с 2017 года, является отличным фундаментом для преобразования процессов в такой большой компании, позволяя вводить аддитивные технологии с учетом качества готовых изделий, безопасности для работников и влияния на экологию.

Внедрение аддитивных технологий позволило решить ряд основных задач:

– изготовление запасных частей для производственного оборудования;

– обратное проектирование за счет 3D-сканеров, позволяющих воссоздать компьютерную модель детали после сканирования;

– изготовление прототипов для проведения испытаний новой технологии, позволяет сократить время с момента разработки до момента внедрения инноваций на производство;

– контроль деформации, анализ физических свойств материала, определение геометрии детали, с использованием специального программного обеспечения возможны данные процессы;

– составление большой базы данных, которая позволяет быстро создавать новые детали или модернизировать их.

Аддитивные технологии находят активное применение в приборостроении, машиностроении, авиационной промышленности и космической индустрии, то есть там, где очень высока потребность в изделиях сложной геометрии.

Хотя в настоящее время аддитивные технологии все еще не нашли большого распространения на производствах, однако основные преимущества, состоящие в гибкости проектирования, оперативности производства, небольшом количестве отходов, сокращении времени всего производственного цикла, гибкой цепочки поставок, снижении стоимости жизненного цикла изделий и создании эксклюзивного продукта, будут являться мощными драйверами их развития не только в России, но и мире в целом.

Основные технологические рынки аддитивных технологий разделяют на традиционные рынки, новые рынки и формирующиеся рынки будущего [5]. К традиционным рынкам, у которых есть перспективы развития, относят производства оснастки, форм и моделей для литья. К новым рынкам относятся серийные производства деталей, промышленной продукции, которые трудно реализовать традиционными способами производства. В формирующиеся рынки входят: 3D-печать зданий и электронных комплектующих, 3D-биопечать органов, лекарств.

Основными трендами рынка 3D-печати в России являются:

– расширение перечня сфер применения аддитивных технологий, вместо разработки новых

технологий, что указывает на совершенствование оборудования, материалов и способов производства изделий,

– активная разработка и сертификация новых материалов более узкого назначения для печати,

– внедрение программных обеспечений для управления всеми процессами на производстве, что составляет основу цифровых предприятий,

– разработка и распространение автоматизированных решений для сокращения времени производственного цикла,

В 2021 году Правительством РФ было принято распоряжение № 1913-р «Стратегия развития аддитивных технологий в Российской Федерации на период до 2030 года» [6], целью которого стало обеспечение роста объема российского рынка аддитивных технологий. Данная стратегия реализуется в три этапа, в настоящий момент реализуется первый этап, что предполагает увеличение доли аддитивных технологий на внутреннем рынке, формирование сертификационной базы для внедрения данных технологий в производственные процессы, формирование нормативной базы для контроля качества продукции и материалов, продвижение на международные рынки.

Аддитивные технологии дают возможность сократить технологические процессы по времени, что будет способствовать более быстрому производству деталей сложных форм. Применение изделий, изготовленных с помощью аддитивных технологий, происходит на любом этапе производственного цикла, при создании прототипа, в качестве готовой продукции, это влияет на качество конечной продукции и экологичность производства в целом, так как количество производимых отходов сокращается, и доля труда рабочих уменьшается, большинство процессов будет

автоматизировано. Интегрированная система менеджмента является отличным основанием для инновационных решений, она позволяет внедрять новые технологии без больших рисков в потере качества, с учетом безопасности людей на рабочем месте и контролируя выбросы отходов в атмосферу.

### Список литературы

1 Трошин В. Н. Интегрированные системы менеджмента – что это такое? //Стандарты и качество. – 2002. – № 11. – С. 10-13

2 Нефедова Л.А., Лепехин А.А. Технологические процессы аддитивного производства в контексте цифровой трансформации предприятий // Перспективы науки. – 2018. – №12 (111). – С. 50-54

3 Попадюк С. Когда нет комплектующих: СИБУР использует для ремонта оборудования 3D-технологии // Аддитивные технологии. – №4. – 2022. [Электронный ресурс] <https://additiv-tech.ru/publications/kogda-net-komplektuyushchih-sibur-ispolzuet-dlya-remonta-oborudovaniya-3d-tehnologii>

4 Мельник В. Система менеджмента качества в условиях цифровой трансформации // MODERN SCIENCE. — 2019. — № 12–5. С.34–37.

5 Новиков С. В., Рамазанов К. Н. Аддитивные технологии: состояние и перспективы: учебное пособие [Электронный ресурс] / Уфимск. гос. авиац. техн. ун-т. – Уфа: УГАТУ, 2022. – URL: [https://www.ugatu.su/media/uploads/MainSite/Ob%20universitete/Izdateli/El\\_izd/2022-41.pdf](https://www.ugatu.su/media/uploads/MainSite/Ob%20universitete/Izdateli/El_izd/2022-41.pdf)

6 Распоряжение Правительства РФ от 14 июля 2021 г. N 1913-р Об утверждении Стратегии развития аддитивных технологий в РФ на период до 2030 г. [Электронный ресурс] <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/401404208/>

УДК 628.316.12

Морозова П.С. Кручинина Н.Е.

## ПАЛЫГОРСКИТОВАЯ ГЛИНА В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ФИЛЬТРАТА ПОЛИГОНА ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ ОТ ИОНОВ МЕДИ

Морозова Полина Сергеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9; [mrzvpln00@gmail.com](mailto:mrzvpln00@gmail.com).

Кручинина Наталья Евгеньевна – доктор химических наук, профессор кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены адсорбционные свойства палыгорскитовой глины. Целью данной работы являлась разработка технологических решений по очистке сточных вод полигонов твердых коммунальных отходов от ионов тяжелых металлов с помощью палыгорскита.*

*На основании отечественных и зарубежных информационных источников рассмотрены основные способы очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, проведен анализ целесообразности их применения для очистки сточных вод заданного состава и выбран сорбционный метод очистки.*

*Ключевые слова: экология; устойчивое развитие; очистка сточных вод; реагентная очистка сточных вод; сорбционные методы очистки; тяжелые металлы.*

## PALYGORSKITE CLAY IN THE PROCESSES OF CLEANING THE FILTRATE OF THE POLYGON OF SOLID UTILITIES WASTE FROM COPPER IONS

Morozova P.S.<sup>1</sup>, Kruchinina N.E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the adsorption properties of palygorskite clay. The purpose of this work was to develop technological solutions for wastewater treatment from heavy metal ions of a municipal solid waste landfill.*

*On the basis of the national and foreign information sources the main methods of treating wastewater containing heavy metal ions were considered, the rationality of their use for wastewater treatment of the given composition was analyzed and the sorption cleaning method was chosen.*

*Key words: ecology; sustainable development; sewage treatment; reagent wastewater treatment; sorption cleaning methods; heavy metals.*

### Введение

Актуальность темы. Охрана и рациональное использование водных ресурсов представляет на сегодняшний день глобальную проблему, решением которой занимаются экологи и инженеры различных отраслей промышленности. В условиях современного мира и развития научно-технического прогресса сточные воды (СВ) полигонов твердых коммунальных отходов (ТКО) являются наиболее опасными источниками загрязнения окружающей среды, в частности почв и водных объектов. Характерными загрязняющими веществами СВ являются ионы тяжелых металлов (ИТМ), так, например ионы меди являются распространенными поллютантами в исследуемых водах. Минимизация негативного антропогенного воздействия на водные объекты возможна при усовершенствовании существующих, разработке новых методов и технологий очистки загрязненных СВ от различных поллютантов.

Вода, образующаяся на полигоне, в зависимости от применяемых технологических процессов загрязняется различными органическими, минеральными веществами, комплексообразователями, а также взвешенными и механическими примесями. Однако самыми опасными и токсичными компонентами таких

сточных вод являются ионы тяжелых и цветных металлов (Cu, Fe, Cr, Ni, Cd и др.) [1-3].

В малом количестве эти элементы необходимы для живых организмов, но превышение содержания каждого из них вызывает токсическое действие на организм человека, животных и растений. Опасность тяжелых металлов проявляется в подавлении роста и развития микроорганизмов и растений, нанесении серьезного ущерба здоровью человека. В частности, тяжелые металлы вызывают нарушения функционирования центральной нервной системы, изменение состава крови, отрицательно влияют на функции легких, почек, печени и других жизненно важных органов. Долгосрочное действие тяжелых металлов может вызвать развитие рака, аллергии, дистрофии, физических и неврологических дегенеративных процессов. Вместе с тем они обладают высокой стабильностью в среде и способностью к биоаккумуляции [4].

Всё это предопределяет необходимость обезвреживания сточных вод, содержащих тяжелые и цветные металлы, перед сбросом на рельеф, в водоемы или городскую канализацию [5].

### Экспериментальная часть

Объектом исследования выступали модельные растворы, содержащие ионы  $\text{Cu}^{2+}$  с концентрацией 100 и 10 мг/дм<sup>3</sup>, а также фильтрат полигона ТКО. Исследование эффективности очистки при

использовании палыгорскитовой глины проводили в статическом режиме (выдержка 7 суток), навески проб были равны 0,5;1;2 г, объем растворов составлял 50 мл.

Содержание соединений меди проводили фотометрическим методом по методике с купризом на фотоколориметре КФК 3 (ЗОМС, Россия) в соответствии с ГОСТ [6].

В качестве образцов ионообменных/сорбционных материалов использовали образцы палыгорскитовой глины, обработанной при температуре 350 – 550 °С. Химическая формула палыгорскита:  $MgAl_2[Si_4O_{11}][OH]_2 \cdot 4H_2O \cdot nH_2O$ . Палыгорскит встречается с примесями  $Fe^{3+}$ , Ca, Na, K [7]. Химический состав исходной палыгорскитовой глины представлен в таблице 1.

Таблица 1  
Химический состав палыгорскитовой глины

Оксиды	Содержание, %
SiO <sub>2</sub>	51,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,55
FeO	0,31
MgO	6,40
CaO	2,89
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	10,29
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	13,24
Сумма	99,58

Из данных таблицы 1 видно, что по своему составу палыгорскитовая глина представляет смесь оксидов кремния и кальция в соотношении 4 к 1 соответственно. Помимо этого, в образце присутствуют примеси оксидов железа, кальция и магния, а также остатки кристаллической и связанной влаги. Исходная глина несмотря на схожесть с цеолитами обладает относительно слабыми сорбционными свойствами.

Данные по эффективности сорбции катионов меди из растворов образцами термомодифицированной глины представлены на графиках рис. 1–3.

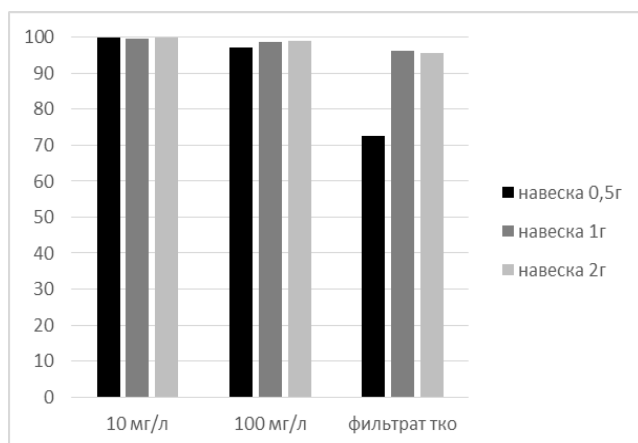


Рис. 1. Эффективности (%) сорбции меди термомодифицированной при температуре 350 °С палыгорскитовой глиной

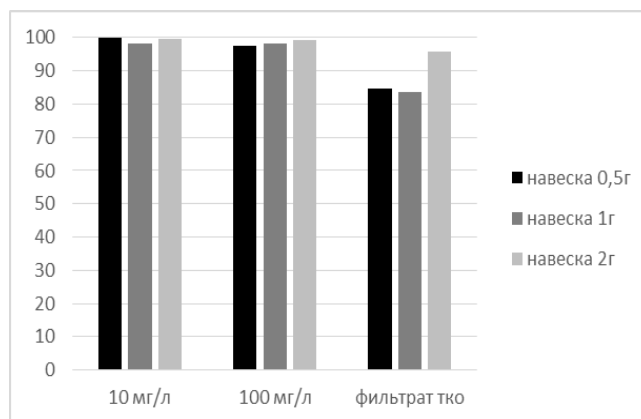


Рис. 2 Эффективности (%) сорбции меди термомодифицированной при температуре 450 °С палыгорскитовой глиной

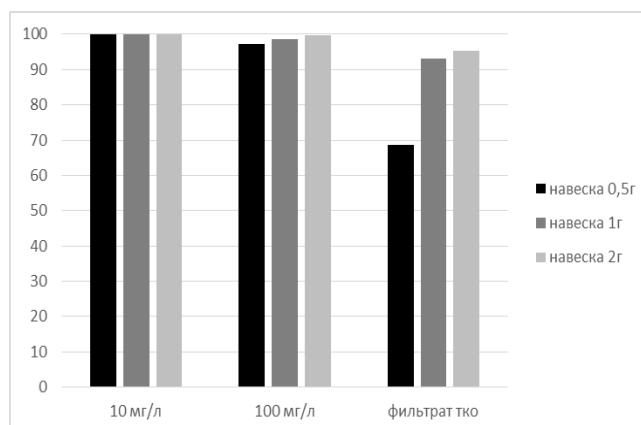


Рис. 3 Эффективности (%) сорбции меди термомодифицированной при температуре 550 °С палыгорскитовой глиной

Представленные на диаграммах (рис. 1–3) данные, позволяют сделать вывод, что исходная концентрация меди в модельной воде не оказывает существенного влияния на эффективность очистки. Наличие в составе фильтрата ТКО широкого спектра загрязняющих веществ приводит к необходимости увеличения дозы ионообменного/сорбционного материала (палыгорскитовой глины), необходимой для достижения эквивалентных эффективностей очистки.

Из представленных данных видно, что увеличение температуры термообработки палыгорскитовой глины позволяет увеличить сорбционные свойства глины. Так при концентрации меди 10 мг/дм<sup>3</sup> (навеска глины 0,5 г/50 мл) эффективность составила 99,9 %, при 100 мг/дм<sup>3</sup> – достигала 97,2 %, а эффективность очистки фильтрата ТКО при аналогичных условиях эксперимента снижалась до 68,7 %.

Несмотря на крайне высокую эффективность очистки остаточные концентрации ионов меди (для модельной воды с исходным содержанием меди 100 мг/дм<sup>3</sup> и для фильтрата полигонов твердых коммунальных отходов), не соответствовали требованиям нормативов для сброса воды в канализационную сеть или открытый водоем, ввиду

чего возникает вопрос о необходимости глубокой доочистки.

#### **Заключение**

На основании полученных данных сделан вывод о необходимости изучения способности ионообменной/сорбционной способности палыгорскитовых глин относительно других поллютантов, таких как нефтепродукты, растворенные органические соединения и др. тяжелые металлы.

Полученные данные позволяют предположить возможность использования термически модифицированных палыгорскитовых глин в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, а также в качестве противofильтрационных экранов для снижения негативного воздействия на окружающую среду полигонов твердых коммунальных отходов.

#### **Список литературы**

1. Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В. Использование коагулянтов на основе хлоридов титана и кремния в процессах очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов // Химическая промышленность сегодня. 2017. № 8. С. 36 – 40.

2. Кузин Е. Н., Мискичкова З. К., Кручинина Н. Е., Смакотина В. В.,

3. Гавва М. А., Азопков С. В. Комплексные титансодержащие коагулянты в процессах очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов // Сб. научных трудов конф. Экологические проблемы промышленных городов. 2021. Саратов. С. 2010-214.

4. Метаболизм антропогенных токсикантов в высших растениях / Г. И. Квеситадзе [и др.]; отв. ред. В. О. Попов; Рос. акад. наук, Ин-т биохимии им. А. Н. Баха. - Москва: Наука, 2005. – 199 с.

5. Очистка и утилизация промстоков гальванических производств / В.В. Найденко, Л.Н. Губанов; Орг. Объед. Наций по вопр. образования, науки и культуры (ЮНЕСКО), М-во образования Рос. Федерации. Каф. ЮНЕСКО Нижегород. гос. архитектур.-строит. ун-та. - Н. Новгород: Деком, 1999. – 364 с.

6. ГОСТ 13938.1–78. Медь. Методы определения меди [Текст]. - Взамен ГОСТ 13938.1-68; Введ. с 01.01.1979 по 01.04.2010. – Москва: Изд-во стандартов, 1999. – 7 с.

7. Институт геологии КарНЦ РАН [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://igkrc.ru/geomuseum/articles/palygorskit>, свободный.

УДК 332.1+334.02+665.6

Цакаева Л.И., Меньшова И.И., Аверина Ю.М.

## ПРОЕКТИРОВАНИЕ НОВЕЙШЕГО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА В ФОРМИРОВАНИИ КЛАСТЕРА СИБИРСКОЙ МОДЕЛИ В УРАЛЬСКОМ ФЕДЕРАЛЬНОМ ОКРУГЕ

Цакаева Ламара Исламовна, студентка 1 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: [tsli1108@gmail.com](mailto:tsli1108@gmail.com);

Меньшова Ирина Игоревна, к.т.н., доцент кафедры Логистики и экономической информатики, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Аверина Юлия Михайловна, к.т.н., доцент кафедры Логистики и экономической информатики, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

*В работе представлено обоснование проектирования новейшего нефтеперерабатывающего завода, как центр кластера. Отмечено, что в соответствии с Энергетической стратегией Российской Федерации до 2035 года в нефтеперерабатывающей отрасли важную роль играет импортозамещение, а также увеличение глубины вторичной переработки нефти, что является причиной создания нефтеперерабатывающий завода.*

**Ключевые слова:** нефтеперерабатывающий завод, кластер, Газпромнефть, вторичная переработка нефти.

## DESIGN OF THE MODERN OIL REFINERY IN THE FORMATION OF A SIBERIAN MODEL CLUSTER IN THE URAL FEDERAL DISTRICT

Tsakaeva L.I., Men'shova I.I., Averina Y.M.

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

*The paper presents a justification for the design of the modern oil refinery as a cluster center. It has been noted that in accordance with the Energy Strategy of the Russian Federation to 2035, import substitution plays an important role in the refining industry, as well as increasing the second refining depth, which is the reason for the establishment of the refinery.*

**Key word:** oil refinery, cluster, Gazpromneft, secondary oil refining.

*Краткий анализ эксплуатируемых нефтеперерабатывающих заводов на территории Ханты-Мансийского автономного округа -ЮГРА (ХМАО-ЮГРА)*

Сургутский завод по стабилизации конденсата имени В. С. Черномырдина (Сургутский ЗСК) — крупнейший в России завод по переработке нефтегазоконденсатной смеси, расположенный вблизи г. Сургут, Ханты-Мансийский автономный округ. Проектная мощность составляет 12 млн тонн в год. Принадлежит ООО «Газпром переработка» (входит в группу «Газпром»). [1]

На предприятии находится в настоящее время устаревшее оборудование -- 15 установок. Из них 10 не были заменены или оптимизированы с момента установки, 4 установки были модернизированы в последние 15 лет и лишь одна заменена в 2018 году. Из этого можем сделать вывод, что предприятие давно не модернизировалось и требует современного оборудования. Такую же участь постигли все остальные добывающие и перерабатывающие заводы в этом автономном округе. Некоторые из заводов были объявлены банкротами, а другие прекратили свою деятельность. [2]

*Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 год в нефтеперерабатывающей отрасли*

В «Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года» (утверждена Распоряжением Правительства РФ от 09.06.2020 № 1523-р) перед нефтеперерабатывающей отраслью России стоит задача завершения модернизации НПЗ с целью увеличения глубины переработки нефти и выхода светлых нефтепродуктов, повышения их качества при максимальном использовании отечественных технологий и оборудования. Главное направление на период до 2035 года – это повышение качества топлива, что непосредственно связано с новыми экологическими требованиями и межтопливной конкуренцией [3].

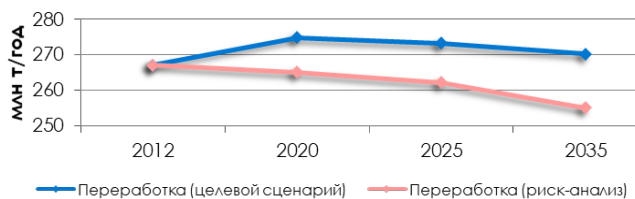


Рис. Переработка нефти.

*Импортозамещение*

На ранней стадии разработки находятся такие технологии нефтепереработки как гидрокрекинг, гидроочистка вакуумного газойля, риформинг с движущимся слоем катализатора и т. д. В условиях предстоящей модернизации заводов нефтяным компаниям и разработчикам рекомендуется обратить внимание на развитие именно этих технологий в Российской Федерации. [4]

Все последующие установки, комплексы, заводы были разработаны и построены в рамках политики импортозамещения.

*Омский завод по производству катализаторов*

С 2015 года «Газпромнефть» проводят политику импортозамещения. Одним из результатов этой политики является строящийся Омский завод по производству катализаторов. Подразделение «Газпромнефти» «Газпромнефть-Каталитические системы», который будет обеспечить выпуск 21 тыс. тонн катализаторов в год: 2 тыс. тонн катализаторов гидрокрекинга, 4 тыс. тонн – гидроочистки и 15 тыс. тонн – каталитического крекинга. Катализаторы каталитического крекинга уже производятся и используются НПЗ.

К началу 2023 года завод будет работать в полную мощь. Данные мощности производства смогут обеспечить все Российские НПЗ катализаторами, что означает, что позволит не закупать их за границей. [5]

*КУПН ЕВРО+*

Новая комбинированная установка переработки нефти «Евро+» представляет собой «завод в заводе». Установка позволит вывести из эксплуатации пять объектов прошлого поколения и на меньшей площади разместить в два раза более эффективное производство.

Комбинированная установка «Евро+» заменила устаревшее оборудование «малого технологического кольца» Московского НПЗ. Ввод КУПН позволил вывести из эксплуатации установки ЭЛОУ-2, АВТ-3, 22/4, Л-35/11-300М, увеличил глубину переработки нефти до 85%, выросла энергоэффективность, занимаемая площадь стала на 15% меньше, увеличился интервал между ремонтами с 2 до 4 лет, снизил эмиссии загрязняющих веществ в среднем на 11% на тонну переработанной нефти [6].

*Комплекс «Биосфера»*

Представляет интерес применения на НПЗ комплекса «Биосфера». Это система, созданная российскими специалистами, обеспечивающая последовательную очистку сточных вод. Пройдя все стадии очистки вода обратно возвращается в производственный цикл. [7]

*Вывод*

Аргументы за создание новейшего НПЗ в Сибирской модели нефтеперерабатывающего кластера:

- импортозамещение;
- геополитическая ситуация;
- Энергетическая стратегия РФ до 2035 года;
- Устаревшие НПЗ, которые работают на данный момент в ХМАО-Югра;

Анализ представленной информации, показывает, единственным логическим решением является создание собственного новейшего НПЗ, как центр нефтеперерабатывающего кластера. С учетом настоящей геополитической ситуации это еще один шаг к полному импортозамещению и развитию собственных технологий и применению их на практике. [8-9]

**Список литературы**

1. Голубева И.А., Родина Е.В. Газоперерабатывающие предприятия России. Статья 5. Сургутский завод стабилизации конденсата (ООО «Газпром переработка») // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2015. — № 4. — С. 37—42.
2. Мешалкин В.П. Ресурсоэнергоэффективные методы энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств: основы теории и наилучшие практические результаты. – М. – Генуя: Химия, 2009. – 393 с.
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 30 – 2021 «Переработка нефти», Москва Бюро НДТ 2021
4. Meshalkin V.P., Dovì V.G., Bobkov V.I., Belyakov A.V., Butusov O.B., Garabadzhiu A.V., Burukhina T.F., Khodchenko S.M. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering // Mendeleev Communications. – 2021. – V. 31. – P. 593-604.
5. Электронный ресурс «Газпромнефть-Каталитические системы» [<https://gasforum.ru/ru/participants/gazpromneft-kataliticheskie-sistemy-ooo/>] Дата обращения 25.11.22
6. Электронный ресурс ПроНПЗ [<https://pronpz.ru/neftepererabatyvayushchie-zavody/mnpz.html>] Дата обращения 12.04.22
7. Пресс центр «Газпромнефть – МНПЗ»//Новости//Технологии «Биосферы» помогают беречь воду на НПЗ «Газпром нефти»// 25.11.2022
8. Мешалкин В.П. Основы интенсификации и ресурсоэнергоэффективности химико-технологических систем. – Смоленск: ООО «Принт-экспресс», 2021. – 442 с.
9. Мешалкин В.П. Введение в инжиниринг энергоресурсосберегающих химико-технологических систем – М.: Издательство РХТУ. – 2020. – 220 с.



УДК 665.733.5+553.982+658.8.011.1

Цакаева Л.И., Ходченко С.М., Аверина Ю.М.

## АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ «ЗЕЛеноЙ» ЦЕПИ ПОСТАВОК ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО БЕНЗИНА НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ПРЕДПРИЯТИИ

Цакаева Ламара Исламовна, студентка 1 курса магистратуры, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: [tsli1108@gmail.com](mailto:tsli1108@gmail.com);

Ходченко Светлана Михайловна, доцент кафедры Логистики и экономической информатики, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Аверина Юлия Михайловна, кандидат технических наук, доцент кафедры Логистики и экономической информатики, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

*Проведен анализ эффективности функционирования «зеленой» цепи поставок производства высококачественного бензина на нефтеперерабатывающем предприятии «Газпромнефть–МНПЗ». Разработана организационно-функциональная структура указанной логистической цепи с целью выявления источников возникновения отходов и потерь и способов их минимизации во всех ее звеньях.*

**Ключевые слова:** «зелёная» цепь поставок, нефтеперерабатывающее предприятие, бензин, организационно-функциональная структура, логистика производства, логистика распределения.

## ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF THE «GREEN» SUPPLY CHAIN FOR PRODUCTION OF HIGH-QUALITY PETROL ON OIL REFINERY

Tsakaeva L.I., Khodtchenko S.M., Averina Y.M.

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

*Abstract: The analysis of efficiency of functioning of «green» supply chain of production of high-quality gasoline at oil refinery «Gazpromneft-MNPZ» has been conducted. The organizational and functional structure of the mentioned logistics chain has been developed with the aim of identifying sources of waste and losses and ways of minimization thereof in all its links.*

**Key word:** «green» supply chain, oil refinery, petrol, organizational and functional structure, production logistics, distribution logistics.

«Зеленая» цепь поставок промышленного предприятия является энергоресурсосберегающей экологически безопасной (оказывающей минимальное негативное воздействие на окружающую природную среду) логистической цепью, обеспечивающей выпуск конкурентоспособной продукции высокого качества и доставку ее конечному потребителю с минимальными потерями всех видов ресурсов, а также оптимальное управление обратными потоками отходов во всех ее звеньях [1].

Нами был проведен анализ эффективности функционирования «зеленой» цепи поставок производства высококачественного бензина на Московском нефтеперерабатывающем предприятии «Газпромнефть–МНПЗ». С этой целью на основе анализа литературных источников и данных, представленных на сайте Газпромнефть–МНПЗ, нами разработана организационно-функциональная структура (ОФС) цепи поставок высококачественного бензина этого предприятия (рис.1), что позволило выявить источники возникновения и способы минимизации отходов и потерь во всех звеньях этой логистической цепи. Данная цепь поставок включает основные логистические каналы снабжения, производства и распределения, а также звенья логистической инфраструктуры.

Цель разработки ОФС «зеленой» цепи поставок включает выявление источников возникновения отходов и потерь во всех звеньях цепи поставок с целью их минимизации на основе оптимального логистического управления потоками отходов.

Формула «зеленой» ЦП может быть записана в виде: Прямая цепь поставок товаропотоков производственной системы + прямая цепь распределения товаропотоков + обратная цепь поставок отходопотоков = замкнутая «зеленая» цепь поставок материалопотоков [3].

### **Построение ОФС «зеленой» цепи поставок производства высококачественных бензинов на «Газпромнефть–МНПЗ»**

Разработанная нами ОФС отражает основные технологические стадии переработки сырой нефти, включая основные технологические установки (ЭЛОУ-АВТ-6, КУПН ЕВРО+, установка каталитического крекинга, установка изомеризации легкой нефти, ГОБКК, установка олигомеризации, установка производства МТБЭ ЛИ-150Б, установка производства ТАМЭ КТД 200/720, установка каталитического риформинга ЛЧ-35/11-1000, ГФУ-2), на которых производятся ключевые компоненты высококачественных бензинов и источники возникновения потерь и отходов. На заключительной технологической стадии все компоненты смешиваются на станции смешения, или

кампаундирования, для изготовления высококачественных марок автомобильных бензинов товарного вида в соответствии со специальными рецептурами – АИ-92-К5, АИ-95-К5 и АИ-100-К5.

Поставка нефти осуществляется через нефтепроводы из крупнейших месторождений Западной Сибири (Южно-Приобское и др.). На предприятие «Газпромнефть-МНПЗ» поступает нефть сорта Siberian Light ПАО «Газпром нефть», характеризующаяся низким содержанием серы и других примесей.

**Подготовка нефти.** Нефть поступает на завод практически сырой (минимальную очистку проводят сразу после добычи) и потому содержит примеси солей и воду. Ее обессоливают и обезвоживают.

**Первичная переработка.** Переработка нефти состоит из нескольких этапов.

Первый — простая перегонка для разделения на 4 кипящие при разных температурах фракции — три светлые (бензиновая, керосиновая, дизельная) и тяжёлая (прямогонный мазут). Прямогонный мазут поступает в вакуумную колонну, где разделяют на две части: вакуумный газойль и гудрон.

**Вторичная переработка.** Каждая фракция, полученная в результате перегонки, направляется на установки вторичной переработки.

**Стабилизация.** Из бензиновой фракции удаляют газообразные углеводороды, после чего снова разделяют на части — лёгкие и тяжёлую.

**Каталитический риформинг.** Тяжёлую бензиновую фракцию направляют на установку каталитического риформинга. Здесь благодаря

специальным катализаторам, ускоряющим реакцию, происходит облагораживание компонентов топлива: октановое число повышается с 60 до 92 пунктов и очистка до стандарта Евро-5.

**Смешивание.** Высокооктановый компонент попадает на станцию смешивания, куда поступают и лёгкие бензиновые фракции. Здесь их снова соединяют, добавляют присадки и получают бензины с разным октановым числом, которое зависит от пропорций всех компонентов.

**Отгрузка и хранение.** Готовую продукцию отгружают потребителям — по трубопроводам, авто- или железным дорогам.

Часть бензина и дизеля идёт в автоматизированный терминал отгрузки топлива. Одновременно можно заполнять все отсеки автоцистерны. Для соблюдения стандартов качества на нефтебазе разработана технологическая система, не допускающая смешения разных видов нефтепродуктов в процессе перекачек и хранения. Операторы работают с автоматической системой налива.

Часто возникает необходимость для хранения нефтепродуктов, если партия предусмотрена к отгрузке через несколько суток. Для этого на заводе существует резервуарный парк для хранения компонентов и готовой продукции. Для разных продуктов предусмотрены разные объёмы для хранения. Для нефти — 50 000 м<sup>3</sup>, для мазута — 30 000 м<sup>3</sup>, для бензинов, дизельного топлива и авиакеросина — 10 000 м<sup>3</sup>. [2]

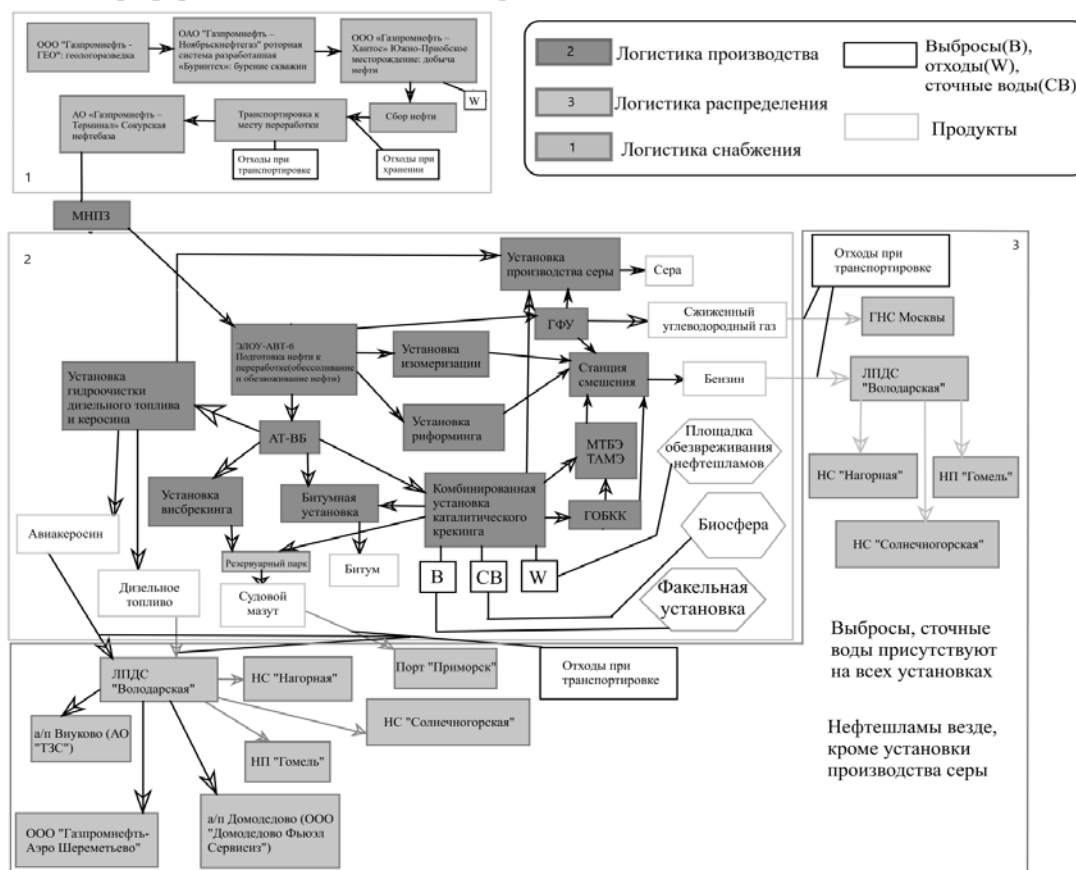


Рисунок 1. Организационно-функциональная структура «зеленой» цепи поставок предприятия «Газпромнефть – МНПЗ».

На основе проведенного нами анализа эффективности функционирования «зелёной» цепи поставок высококачественных бензинов на Газпромнефть–МНПЗ выявлены и показаны на разработанной ОФС (рис.1.) источники возникновения потерь и отходов: выбросы и сточные воды присутствующие на всех установках предприятия; нефтешламы, образующиеся везде, кроме установки производства серы.[4]

Для минимизации негативного воздействия на окружающую среду производственных выбросов и отходов на Газпромнефть–МНПЗ разработаны и успешно реализуются следующие способы их минимизации.

1. Введен в эксплуатацию комплекс «Биосфера»

Комплекс «Биосфера» — система, созданная российскими специалистами, обеспечивающая последовательную очистку сточных вод. Пройдя все стадии очистки вода обратно возвращается в производственный цикл.

2. Функционирует факельная установка.

Факельная система предназначена для предотвращения попадания в атмосферу избытка сухого углеводородного газа, который может образоваться в процессе работы предприятия или при аварийном отключении установок. При необходимости утилизируемый газ сгорает. В состав факельной установки МНПЗ входят: - специальные коллекторы, по которым на установку поступают углеводородные газы; - емкости для обезвоживания углеводородных газов; - факельный ствол высотой 100 м.

3. Организована площадка обезвреживания нефтешламов.

Нефтешлам – коллоидная система из высокомолекулярных соединений нефти, минеральных частиц различного состава и пластовой

воды. Шламы образуются при строительстве нефтяных и газовых скважин, при промышленной эксплуатации месторождений переработки нефти, обезвреживании сточных вод, а также при чистке резервуаров и другого оборудования. Основным методом утилизации является термический - сжигание. [5]

На основе проведенного нами анализа сделан вывод об эффективной организации логистического управления отходопотоками на «Газпромнефть – МНПЗ».

### Список литературы

1. Мешалкин В.П. Ресурсоэнергоэффективные методы энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств: основы теории и наилучшие практические результаты. – М. – Гелуа: Химия, 2009. – 393 с.

2. Электронный ресурс [<https://mnpz.gazprom-neft.ru/production/oil-refining-and-petroleum-production/>] Дата обращения 06.04.22

3. Meshalkin V.P., Dovi' V.G., Bobkov V.I., Belyakov A.V., Butusov O.B., Garabadzhiu A.V., Burukhina T.F., Khodchenko S.M. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering // Mendeleev Communications. – 2021. – V. 31. – P. 593-604.

4. Мешалкин В.П. Основы интенсификации и ресурсоэнергоэффективности химико-технологических систем. – Смоленск: ООО «Принт-экспресс», 2021. – 442 с.

5. Мешалкин В.П. Введение в инжиниринг энергоресурсосберегающих химико-технологических систем – М.: Издательство РХТУ. – 2020. – 220 с.

УДК 628.31

Соболев К.В., Нишукова М.А., Рублева С.А.

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАМЕРНОГО СМЕСИТЕЛЯ

Соболев Кирилл Викторович – соискать РХТУ им. Д. И. Менделеева; [89266926930@mail.ru](mailto:89266926930@mail.ru)

Нишукова Мария Александровна – студент 3 курса каф. промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева

Рублева Софья Алексеевна – магистр каф. логистики и экономической информатики РХТУ им. Д. И.

Менделеева

*В рамках проделанной работы рассмотрена возможность интенсификации процессов очистки сточных вод пищевого производства за счет применения инновационных камерных смесителей. С использованием инструментов 3D моделирования разработана новая конструкция смесителя, обеспечивающего эффективное смешение реагентов с водой за счет разбивки потока и увеличения его турбулентности. Применение разработанного узла в условиях полупромышленной эксплуатации позволило на 40 %: увеличить эксплуатационный ресурс узла.*

*Ключевые слова: очистка сточных вод, смеситель, турбулизация потока*

## INTENSIFICATION OF PROCESSES OF REAGENT WASTEWATER TREATMENT OF THE FOOD INDUSTRY USING A NEW TYPE MIXER

Sobolev K.V.<sup>1</sup>, Nishukova M.A.<sup>1</sup> Rubleva S. A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*As part of the work done, the possibility of intensifying the processes of wastewater treatment in food production through the use of innovative chamber mixers was considered. Using 3D modeling tools, a new type of a mixer was developed that provides efficient mixing of reagents with water due to the breakdown of the flow and increase in its turbulence.. The use of the developed node in the conditions of semi-industrial operation made it possible by 40%: to increase the operational life of the node.*

*Key words: wastewater treatment. mixer, flow turbulence*

### Введение

Процессы, связанные с пищевой промышленностью (производство, переработка, приготовление) неразрывно связан с образованием огромных количеств сточных вод [1-2]. Сточные воды пищевой промышленности в большинстве случаев характеризуются крайне высокими концентрациями взвешенных веществ (более - 3 г/л), а также аномально высокими концентрациями органических соединений (как растворенных, так и не растворенных). Именно высокие концентрации органических соединений обуславливают значения химического и биологического потребления кислорода порядка 20 – 50 тыс. Мг(О)/л. Помимо указанных выше компонентов в сточных водах пищевой промышленности присутствуют жиры (до 500 мг/л), соединения азота (нитрат и аммоний-ионы), фосфаты, а также поверхностно-активные вещества (мойка оборудования). Сброс подобных сточных вод в городскую систему водоотведения (коллектор) недопустим, ввиду высокой вероятности негативного воздействия на биоценоз активного ила на городских сооружениях глубокой биологической очистки.

С учетом постоянно ужесточающегося законодательства вопросам предварительной очистки подобных стоков уделяют все больше внимания. Так, большинство предприятий приступили к строительству локальных очистных сооружений, способных в значительной мере снижать концентрации загрязняющих веществ в сточных водах и минимизировать дальнейшую нагрузку на

городские сооружения глубокой биологической очистки. Наиболее эффективным методом очистки пищевых сточных вод, является реагентная очистка (коагуляция/флокуляция) в сочетании с процессами седиментации или флотации. Для более эффективного перемешивания реагентов используются различные смесительные узлы.

Традиционно для решения подобных задач применяют коагулянты на основе соединений алюминия или железа. Данные реагенты хорошо зарекомендовали себя, однако не лишены определенных недостатков. Так железосодержащие коагулянты склонны к комплексообразованию с органическими лигандами, а соединения алюминия малоэффективны при низкой температуре воды и работают в весьма ограниченном диапазоне рН [3-4]. Для интенсификации процессов очистки с использованием реагентов могут использоваться предварительный нагрев воды или прегидролиз коагулянтов. Не менее эффективным средством является интенсификация процессов смешения коагулянта с водой, обеспечивающее высокую скорость контакта и равномерное распределение реагента.

Одним из негативных факторов использования высокоинтенсивных смесительных узлов в процессах очистки сточных вод пищевого производства является проблема их засорения. Процесс очистки стандартных вихревых или статических смесителей очень трудоемок и требует долгосрочной остановки оборудования.

### Результаты и их обсуждение

Для повышения интенсивности смешения реагента с обрабатываемой водой и повышения эксплуатационных характеристик авторами был разработан прототип нового камерного смесителя. Внешний вид смесителя представлен на рис. 1.

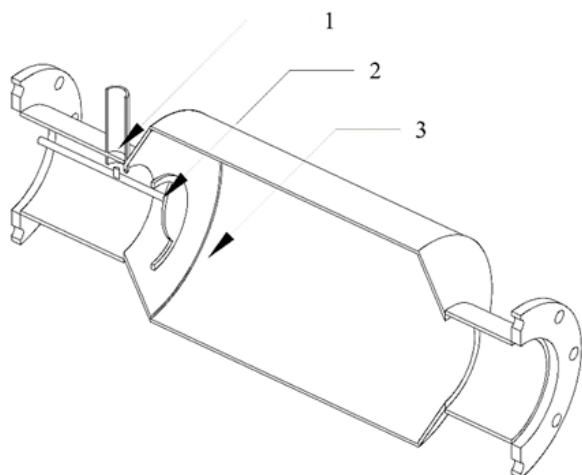


Рис. 1. Камерный смеситель:

1 — клапан впрыска реагента; 2 — съемный завихритель; 3 — камера реакции;

Для расчета точки максимальной эффективности завихрения потока разработана трехмерная компьютерная гидравлическая модель с расчетным временем на смешение 1,5 секунды. (рис.2)

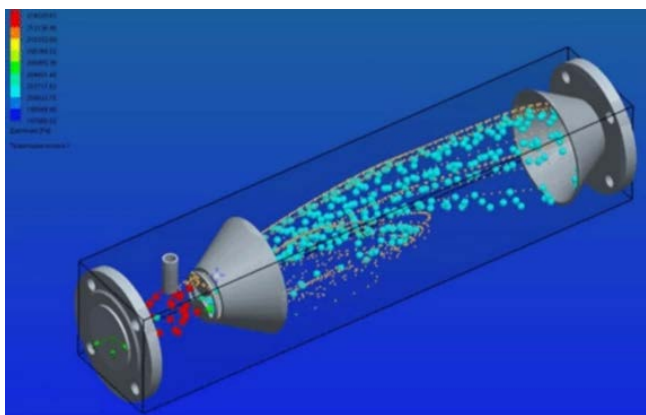


Рис.2 Компьютерная гидравлическая модель камерного смесителя.

В ходе моделирования потоков и предварительной оценки качества смешения реагентов установлено, что конструкция смесителя позволяет обеспечивать максимальное распределение

реагента во всем объеме обрабатываемой воды. Для тестовой оценки эффективности и выбора времени контакта в качестве рабочего раствора был выбран 10% р-р полиоксихлорида алюминия с плотностью 1,193 (кг/л), а скорость потока жидкости принимали равной 1,72 м/с.

Экспериментально установлено, что высокая эффективность смешивания в завихрителе достигается на скорости не менее 5 м/с. В целях обеспечения наиболее стабильной работы смесительного узла, при разработке тестового образца выбрана скорость потока в завихрителе 7 м/с. Опытные испытания тестового образца показали, что смешение реагентов проходит равномерно по всему объему обрабатываемой воды, при этом период обслуживания смесителя увеличился на 40%, а трудозатраты на обслуживание узла снизились на 70%.

### Заключение

Укрупненные промышленные испытания предлагаемой конструкции камерного смесителя доказала свою эффективность на реальных сточных водах, а расчетный экономический эффект (увеличение срока эксплуатации, сокращение периода обслуживания) составил порядка 20 тыс. руб. в год.

*Автор выражает благодарность научному консультанту к.т.н., зав. Кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева Колесникову Артему Владимировичу!*

### Список литературы

1. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Громовых П. С., Тяглова Я. В. Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод молочной промышленности // Химия в интересах устойчивого развития 2020 В. 28 № 4. С. 401–406
2. Kuzin, E.; Averina, Y.; Kurbatov, A.; Kruchinina, N.; Boldyrev, V. Titanium-Containing Coagulants in Wastewater Treatment Processes in the Alcohol Industry. Processes 2022, 10, 440.
3. Гордиенко М.Г., Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Войновский А.А. Оптимизация процесса получения отвержденных форм алюмокремниевого флокулянта-коагулянта для применения в очистке сточных вод // Безопасность в техносфере. 2012. № 4. С. 21 -25
4. Кузин Е. Н. Титансодержащие коагулянты в процессах очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. № 4 (84). С. 16-23.

УДК 628.31

Саранцева А.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ФЕРРАТА НАТРИЯ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КРАСИТЕЛЕЙ (НА ПРИМЕРЕ ФУКСИНА)

Саранцева Анастасия Алексеевна – бакалавр 3-го года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии; [asar180302@gmail.com](mailto:asar180302@gmail.com).

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

*В статье рассмотрены возможности использования отходов металлургического производства с целью получения реагента-окислителя - феррата натрия. Для синтеза феррата был использован процесс анодного растворения железного электрода в растворе щелочи. Произведена оценка окислительной способности феррата натрия в процессах водоочистки от органических соединений на примере красителя фуксина. Подтверждена высокая окислительная способность реагента. Отмечено, что коислительная способность ферритов незначительно снижается в процессе хранения.*

*Ключевые слова: феррат натрия, электрохимический синтез, краситель, фуксин*

## INVESTIGATION OF THE OXIDIZING ABILITY OF SODIUM FERRATE IN THE PROCESSES OF WASTEWATER PURIFICATION FROM DYES (ON THE EXAMPLE OF FUXIN)

Sarantseva A.A.

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

*The article considers the possibility of using waste from metallurgical production in order to obtain an oxidizing agent - sodium ferrate. For the synthesis of ferrate, the process of anodic dissolution of an iron electrode in an alkali solution was used. The oxidizing ability of sodium ferrate in the processes of water purification from organic compounds was assessed using the example of the fuchsin dye. The high oxidizing ability of the reagent was confirmed. It is noted that the oxidative probability of ferrites slightly decreases during storage.*

*Keywords: sodium ferrate, electrochemical synthesis, dye, fuchsin*

### Введение

С повсеместным ростом производств значительно увеличивается водопотребление, равно, как и спрос на чистую воду высокого качества. Наряду с этим в современном мире значительная часть водных ресурсов подвергается негативному воздействию на протяжении длительного промежутка времени. Сброс предприятиями сточных вод, содержащих в своем составе органические загрязнители, ведет к значительному ухудшению состояния окружающей среды. Попадание в сточные воды различных органических загрязнителей может привести к широкому спектру негативных последствий как для биоценозов, так и для человека. Токсичные соединения могут накапливаться по трофическим цепям в результате процессов биоаккумуляции, а их метаболиты могут стать средой для ускоренного размножения патогенных микроорганизмов [1]. С учетом возрастающего спроса на чистую пресную воду, постоянного ухудшения качества воды из источников поверхностного водоснабжения можно сделать вывод, что разработка и апробация новых технологий очистки сточных вод от различных загрязнителей является актуальной и стратегически важной задачей.

С целью улучшения экологической ситуации разрабатываются и исследуются различные деструктивные методы очистки сточных вод от органических соединений. Наиболее приоритетными являются методы очистки сточных вод, которые не

только экономичны, но и эффективны в отношении максимально широкого спектра загрязнителей. Наибольшее распространение ввиду высокой эффективности и простой аппаратурной схемы получил реагентный метод. Данный процесс подразумевает обработку сточных вод химическим реагентом, который способен связывать (коагулянт/флокулянт) [2] или разрушать (окислитель) различные формы загрязняющих веществ. В качестве реагента-окислителя наиболее часто используют пероксид водорода, гипохлорит натрия (или другие хлорпроизводные), а также озон [3-4].

В рамках данной работы была проведена оценка возможности применения окислителя на основе феррата натрия в процессах деструкции красителя (фуксин) в модельной воде. Обработка сточных вод ферратом натрия позволит не только очистить воду, но и снизить объем образующихся отходов, так как в качестве сырья для получения феррата натрия можно использовать старые металлические предметы, утратившие свой функционал (старые гвозди, гаечные ключи, цепи и многое другое).

Целью данного исследования являлась оценка эффективности использования феррата натрия в качестве реагента для реализации процесса окислительной деструкции раствора фуксина. В качестве дополнительной цели была обозначена необходимость изучения окислительной активности получаемого феррита в процессе хранения.

### Объекты и методы исследования

Синтез феррата натрия проводили электрохимическим методом – анодное растворение металлической (железной) пластины в щелочных растворах гидроксида натрия различной концентрации (10, 15, 20%) [5]. Процесс растворения вели в течение 30 минут, до начала снижения плотности тока за счет процессов пассивации электродов.

Для подачи на электрические цепи нагрузки с варьируемыми напряжением и силой тока использовали блок питания Ya Xun PS-305D, при этом значения вольтметра и амперметра задали равными 5 А и 10 В соответственно.

Окислительную способность ферратов натрия исследовали на рабочих растворах фуксина с исходной концентрацией 0,06 г/л и 0,006 г/л.

Определение концентрации фуксина до и после окисления ферратом натрия проводили спектрофотометрическим методом на фотометре КФК-3-«ЗОМЗ» на зеленом светофильтре ( $\lambda=530$  нм).

### Обсуждение результатов

На первом этапе исследования была изучена окислительная способность феррата натрия на модельных растворах фуксина в зависимости от концентрации щелочи, в которой проводили электролиз. К 50 мл растворов фуксина добавляли по 2,5 мл реагента-окислителя, выдерживали 30 минут, фильтровали и анализировали на спектрофотометре. Результаты эффективности окисления в зависимости от концентрации щелочи представлены на рис. 1.

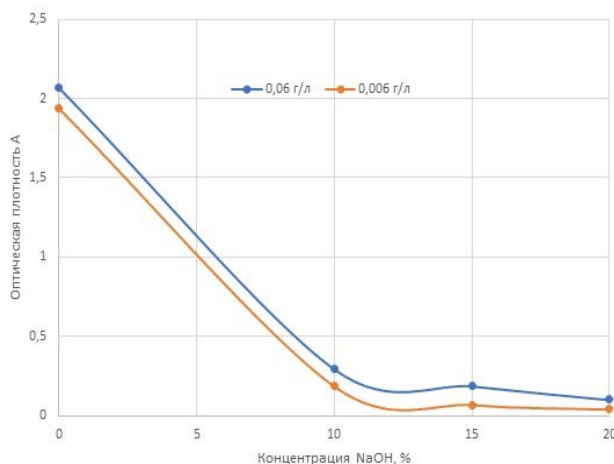


Рис. 1. График зависимости оптической плотности модельной воды от концентрации исходного раствора гидроксида натрия.

По данным графика можно судить о высокой окислительной способности феррата натрия, так как наблюдается значительное снижение оптической плотности, что может говорить о разложении фуксина. График отражает, что максимальной окислительной способностью обладает реактив, приготовленный на 20%-ом растворе щелочи. Данное явление объясняется в первую очередь более высокой коррозионной способностью щелочных растворов в отношении железных анодов.

На втором этапе исследований была исследована окислительная способность синтезированных при

описанных ранее условиях ферратов в зависимости от времени хранения растворов. Эксперименты проводили на 0, 5 и 12 день после синтеза оценивая окислительную активность ферритов в процессе очистки модельного раствора фуксина с исходной концентрацией красителя 0,06 г/л. Полученные в результате эксперимента данные представлены на рис. 2.

Эксперименты по окислению модельных растворов фуксина на 5 и 12 день после синтеза показали, что окислительная способность реагента, приготовленного на 15% растворе гидроксида натрия, со временем практически не изменяется. Для других растворов деструктивная способность снижается незначительно. Данный эксперимент говорит о том, что использование реагента для очистки сточных вод от органических поллютантов возможно спустя продолжительное время после синтеза.

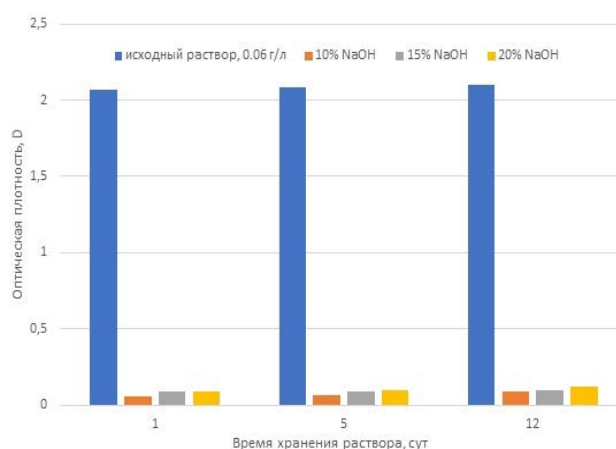


Рис. 2. Диаграмма, отражающая окислительную способность фуксина в день синтеза, на пятый и двенадцатый день после синтеза.

### Заключение

Полученные в результате исследований данные позволяют сделать вывод о высокой перспективности применения ферратов в процессах окислительной деструкции органических соединений. Использование для синтеза металлсодержащих отходов различных производств в свою очередь позволит минимизировать объемы размещаемых на хранение отходов, а значит и существенно снизить уровень негативного воздействия полигонов на окружающую природную среду [6-7].

Использование феррата натрия в качестве реагента-окислителя для очистки сточных вод от опасных органических поллютантов имеет высокий потенциал, однако в рамках дальнейших исследований необходимо установить склонность ферратов к образованию устойчивых к окислению/коагуляции комплексов железа с органическими лигандами [8-9].

Научный руководитель к.т.н., доцент  
кафедры промышленной экологии  
Кузин Евгений Николаевич

**Список используемой литературы**

1. Эльхам Э.А., Романова Т.А. Влияние фармацевтических отходов на окружающую среду и проблемы обращения с ними. Межд. научно-исследовательский журнал 2021. № 6 (108), С. 15-17
2. Кручинина Н.Е., Гордиенко М.Г., Кузин Е.Н., Войновский А.А. Оптимизация процесса получения отвержденных форм алюмокремниевое флокулянта-коагулянта для применения в очистке сточных вод // Безопасность в техносфере. 2012. № 4 (37). С.21-25.
3. Emzhina V.V., Kuzin E. N., Babusenko E S., Krutchinina N. E. Photodegradation of tetracycline in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and metal oxide based catalysts // Journal of Water Process Engineering 2021. V. 39 101696
4. Иванцова Н. А., Кузин Е. Н., Чурина А. А. Фотокаталитическая очистка воды от фенола и формальдегида // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 275–281.
5. Митина О. А., Торетаев М. У., Юрченко И. В.. Получение феррат-ионов (vi) для обработки воды и сточных вод. // Инновации в науке. 2015. В. (11-1 (48)), С, 79-88.
6. Лемешев Д. О., Протасов А. С., Колесников В. А. Перспективы повторного использования и безопасной утилизации металлосодержащих отходов (обзор)// Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 4. С. 20.
7. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Brucite-containing waste from refractory materials production in wastewater purification processes // Glass and Ceramics. 2022. Vol. 79, P. 287 – 291.
8. Кабанов М. А., Иванцова Н. А., Кузин Е. Н., Мурзина Е. Д., Коробов А. Ю. Оценка влияния комплексообразования на эффективность реагентной предочистки воды от тетрациклина // Химико-фармацевтический журнал. 2021. Т. 55, № 11. С. 56 – 60
9. Kuzin, E.; Averina, Y.; Kurbatov, A.; Kruchinina, N.; Boldyrev, V. Titanium-Containing Coagulants in Wastewater Treatment Processes in the Alcohol Industry. // Processes 2022, 10, 440.



УДК 669.793, 542.06

Зайцева А.Д., Галактионов С.С., Краснощеков А.Н., Кучумов В.А.

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ДИОПСИДА

Зайцева Александра Дмитриевна – аспирант кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева  
Галактионов Сергей Сергеевич – ЗАО «РокКапиталПартнерс»

Краснощеков Александр Николаевич – ЗАО «РокКапиталПартнерс»

Кучумов Владимир Алексеевич к.х.н., с.н.с. АО «Спецмагнит»

*В рамках проделанной работы предложена концептуальная технология переработки диопсида с получением скандиевого концентрата. Представлена совокупность технологических приемов, таких как извлечение, реэкстракция и осаждение соединений скандия из сернокислых растворов. Представленные приемы позволяют не только повысить эффективность извлечения соединений скандия, упростить аппаратную составляющую процесса, а также производить широкий спектр товарной продукции и существенно снизить уровень негативного воздействия на окружающую среду.*

*Ключевые слова: скандий, диопсид, импрегнаты, осаждение, фториды*

## INCREASING THE EFFICIENCY OF INTEGRATED TECHNOLOGY FOR PROCESSING DIOPSEED

Zaytseva A.D.<sup>1</sup>, Galaktionov S.S.<sup>2</sup>, Krasnoshchekov A.N.<sup>2</sup>, Kuchumov V. A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Limited Liability Company «Rock Capital Partners»

<sup>3</sup> JSC “Special Magnetic materials”

*As part of the work done, a conceptual technology for the processing of diopside with the production of scandium concentrate was proposed. A set of technological methods is presented, such as the extraction, re-extraction and precipitation of scandium compounds from sulfuric acid solutions. Such methods make it possible not only to increase the efficiency of the extraction of scandium compounds, to simplify the hardware component of the process, and also to produce a wide range of marketable products, but also to significantly reduce the level of negative environmental impact.*

*Keywords: scandium, diopside, impregnates, precipitation, fluorides*

### Введение

Стремительный рост и развитие промышленности диктуют необходимость в поиске и внедрении новых материалов и технологий. На сегодняшний день технологический прогресс развивается не достаточно быстро, а поддержание темпов его роста в условиях новых геополитических вызовов требует улучшение свойств уже известных материалов.

Сплавы на основе алюминия получили широкое применение, однако относительно низкие прочностные характеристики делают невозможным их использование в жестких условиях. Одной из наиболее перспективных технологий в настоящее время является легирование данных сплавов соединениями скандия с целью значительного улучшения их прочностных характеристик.

В качестве исходного сырья для извлечения соединений скандия могут быть использованы различные отходы промышленного производства такие как красный шлам, гидролизная кислота или золошлаковые отходы тепловых электростанций или котельных, а также широкий спектр технологических растворов, а именно растворов подземного выщелачивания урана или кислые растворы переработки бокситовых руд [1-3].

Традиционные схемы переработки скандийсодержащих растворов включают в себя следующие процессы: процессы жидкостной

экстракции растворами Ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты и трибутилфосфата (далее Д2ЭГФК/ТБФ) в керосине, стадии реэкстракции осаждения и перечистки. Каждая технологическая операция сопровождается образованием значительных объемов трудно утилизируемых отходов, а получаемый продукт имеет относительно высокую себестоимость. Ключевыми недостатками приведенной выше схемы является необходимость использования жидких пожароопасных реагентов (керосин), а также сложность и многокомпонентность процессов реэкстракции и перечистки.

### Экспериментальная часть и ее обсуждение

В рамках проведенных работ авторами предложена концептуальная схема комплексной фторидной технологии переработки диопсида с получением скандиевого концентрата и широкого спектра товарных продуктов (пигменты, удобрения, коагулянты).

В рамках ряда исследований предложены следующие направления для оптимизации процесса переработки сернокислотных скандийсодержащих растворов [4-8]:

1. Использование в качестве исходного сырья минералов группы пироксенов – диопсида.
2. Применение метода атомно-эмиссионной спектроскопии с СВЧ (магнитной) плазмой для идентификации состава сернокислых,

фосфорнокислых и фторкислых скандийсодержащих растворов;

3. Замена процесса жидкостной экстракции на технологию пропитки макропористых активированных углей растворами ДЭГФК/ТБФ с получением новых импрегнатов или использование твердых экстрагентов на основе стирол-дивинилового матрицы ;

4. Применение процесса нейтрализации маточных растворов, прошедших стадию твердофазной экстракции сернокислых магнийсодержащих растворов бруситсодержащими отходами производства огнеупорных материалов (периклаза);

5. Замена процессов щелочной или гидрофторидной экстракции на бинарный реэкстрагент на основе бифторида и сульфата аммония;

6. Применение осадителей на основе соединений магния или кальция для получения черного скандиевого концентрата.

На основе описанных выше способов оптимизации можно выделить следующие преимущества представленной технологии:

1. Использование в качестве сырья диопсида (до 20 % оксида магния) с высоким содержанием соединений скандия (до 120 г/тону по металлическому Sc) позволит значительно упростить процесс сернокислотного извлечения соединений скандия и других ценных компонентов. Указанный способ отличается простой аппаратной схемой и относительно низкими энергозатратами.

2. Отказ от использования легковоспламеняющихся жидкостей позволит существенно повысить уровень промышленной безопасности;

3. Замена жидкостных экстрагентов на твердофазные импрегнаты (промышленный ТВЭКС) и новый вид импрегнатов на основе активированных углей позволит минимизировать потери экстрагентов за счет предупреждения процессов образования эмульсий.

4. Использование бинарной смеси бифторида и сульфата аммония позволит отказаться от использования высокотоксичной и коррозионоопасной фтороводородной кислоты и увеличить степень реэкстракции.

5. Применение в качестве осадителя соединений магния (в том числе хорошо растворимых сульфатов) или оксида кальция позволит получать черновой скандиевый концентрат в форме фторидов, который теоретически может быть очищен/сконцентрирован или напрямую использован в качестве добавки к криолиту в процессе выплавки алюминиевых сплавов.

6. Применение в качестве нейтрализующих реагентов бруситсодержащих техногенных отходов позволит получать широкий спектр крупнотоннажных неорганических продуктов таких как сульфат магния, железорудистое сырье, железосодержащий пигмент, растворы

высокоэффективных бинарных коагулянтов (смесь сульфатов алюминия и железа) позволят снизить себестоимость добычи скандия и минимизировать объемы образующихся отходов.

#### Заключение

На основе представленных выше способов оптимизации процесса извлечения соединений скандия и приведенных преимуществ можно сделать вывод о том, что предлагаемая концепт-схема позволит не только расширить спектр потенциальных источников добычи Sc, но и создать комплексную технологию переработки с получением широкого спектра товарных неорганических продуктов с повышенной стоимостью (коагулянты, неорганические минеральные удобрения, пигменты и пр.). Данный факт дополнительно повысит экономическую эффективность предлагаемой схемы. Замена процессов жидкостной экстракции на твердофазную делает процесс безопаснее, а применение технологий реэкстракции бинарной смесью бифторида и сульфата аммония и осаждения соединениями кальция или магния (в том числе водорастворимыми) позволит минимизировать объемы образующихся отходов.

#### Список литературы

1. Chakhmouradian A. R., Wall F. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more) // *Elements*. 2012. Vol. 8, No. 5. P. 333–340.
2. Li G., Ye Q., Deng B., Luo J., Rao M., Peng Z., Jiang T. Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 176. P. 62–68.
3. Zhang N., Li H.-X., Liu X.-M. Recovery of scandium from bauxite residue — red mud: a review // *Rare Metals*. 2016. Vol. 35, Iss. 12. P. 887–900.
4. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Галактионов С. С., Краснощекоев А. Н. Нейтрализация сернокислых растворов при комплексной переработке диопсидсодержащих отходов обогащения // *Обогащение руд*. 2019. № 4. - С. 38-43.
5. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Зайцева А. Д., Галактионов С. С., Краснощекоев А. Н. Оценка возможности использования твердых экстрагентов на основе ДЭГФК/ТБФ в процессах извлечения скандия из сернокислотных растворов переработки диопсида // *Вестник Казанского технического университета*. 2020, Т.23, №.1, С.64-68.
6. Zaytseva A., Kuzin E., Kruchinina N., Galaktionov S., Krasnoschekov A. Presentation of resource-saving technology for producing scandium compounds from diopside // *Conference proceeding METAL 2021 30 th International Conference on Metallurgy and Materials ; proceedings*. Ostrava: TANGER Ltd., Ostrava, 2021. P. 1143 -1147
7. Kuzin E., Kruchinina N., Zaytseva A., Galaktionov S., Krasnoschekov A. Development of an integrated concept-technology of diopside processing // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2021. Conference Proceedings, 2021. V. 21, № 4.2 P. 33-41*.
8. Патент RU 2781712 от 17.10.2022 Способ получения концентрата скандия Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Зайцева А. Д., Краснощекоев А. Н., Галактионов С. С. Заявка : 2022113223, 17.05.2022

УДК 338.57.055.2

Савинков С.В., Аверина Ю.М., Зверева О.В., Рублева С.А.

## АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕН НА МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ КАК ИСХОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВ ПРИ РАЗВИТИИ ИНЖЕНЕРНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ УПРАВЛЕНИЯ РОССИЙСКИМ ХИМИЧЕСКИМ КОМПЛЕКСОМ

Савинков С.В. – доцент, кандидат технических наук, кафедры рекламы, связей с общественностью и дизайна, E-mail: savinkov.sv@gamil.com

Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва,

Аверина Ю.М. – доцент, кандидат технических наук, заведующий кафедрой логистики и экономической информатики

Зверева О.В. – инженер кафедры логистики и экономической информатики,

Рублева С. А. - магистр МТ-18

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

*В данной статье проанализировано изменение цен на внутреннем и мировом рынках на минеральные удобрения за последние пять лет, а также приведены данные скачков цен за текущий год. Поскольку по всем позициям, усилилась тенденция роста цен, авторами указано на необходимость развития инженерных инструментов управления как комплексного подхода к производству и реализации отечественной химической продукции.*

**Ключевые слова:** минеральные удобрения, рост цен, химическая промышленность РФ, сельскохозяйственный комплекс.

ANALYSIS OF CHANGES IN PRICES FOR MINERAL FERTILIZERS AS INITIAL CHARACTERISTICS OF THE ORGANIZATION OF PRODUCTION DURING THE DEVELOPMENT OF ENGINEERING TOOLS FOR MANAGEMENT OF THE RUSSIAN CHEMICAL COMPLEX

Savinkov S.V.

Russian University of Economics named after G.V. Plekhanov.

Averina Yu.M. Zvereva O.V. Rubleva S. A.

Russian University of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev, Moscow, Russia.

*This article analyzes the change in prices in the domestic and world markets for mineral fertilizers over the past five years, as well as data on price jumps for the current year. Since the upward trend in prices has intensified for all positions, the authors point out the need to develop engineering management tools as an integrated approach to the production and sale of domestic chemical products.*

**Key words:** mineral fertilizers, price increase, chemical industry of the Russian Federation, agricultural complex.

### Введение

Программой развития химической промышленности до 2030 года [1, 2, 3] определены основные отрасли и продукты, которые даже в условиях ужесточения санкционной политики западных стран в отношении товаров реального сектора экономики Российской Федерации в 2022 году, а также в режиме роста стоимости энергоносителей [4] должны обеспечивать стабильный выпуск. При этом особое внимание целесообразно уделять развитию инженерных инструментов управления химических производств как уникального сочетания двух типов работ: управления техническими функциями, такими, как проектирование или производство и управления более широкими функциями управления высокотехнологическим предприятием. Наиболее важной информацией для анализа по мнению авторов может выступать промежуточная оценка выполнения Программы развития, поскольку уже в этот период обозначилась тенденция роста или снижения цен на товары химпрома.

К одной из наиболее важных отраслей химической промышленности относится производство минеральных удобрений для сельского хозяйства. По основному действующему веществу минеральные удобрения бывают азотные, калийные и фосфорные. Кроме того, большим спросом во всем мире пользуются различные смеси этих удобрений, разнообразие которых огромно.

Азотные удобрения связаны с производством аммиака (сульфат аммония, хлористый аммоний, сульфид аммония, аммофос и диаммофос) и азотной кислоты (натриевая селитра, кальциевая селитра, калиевая селитра). Ценообразование азотных удобрений зависит от цен на природный газ, расходы на который могут быть в диапазоне 70-90% при планировании затрат на производство азота.

Производство минеральных удобрений, в составе которых калий или фосфор связано с горнодобывающей отраслью, т.к. их получают из определенной руды, после ряда химических преобразований. Ценообразование этих удобрений связано с их месторождением и, соответственно,

большую часть стоимости занимают расходы на логистику [5].

#### Аналитическая часть

На рисунках 1 и 2 видно, что 2021 году наблюдался значительный рост цен на минеральные удобрения на внутреннем и мировом рынках: так, среднегодовая стоимость азотных удобрений выросла на 70,8% по сравнению с 2020 г., на калийные

удобрения – на 42,9%, стоимость смешанных и прочих удобрений выросла на 73,4%.

В целом, несмотря на незначительное снижение цен в 2020 году, за последние 5 лет стоимость всех удобрений выросла от 69,8% (калийные удобрения) до 123,9% (смешанные удобрения).

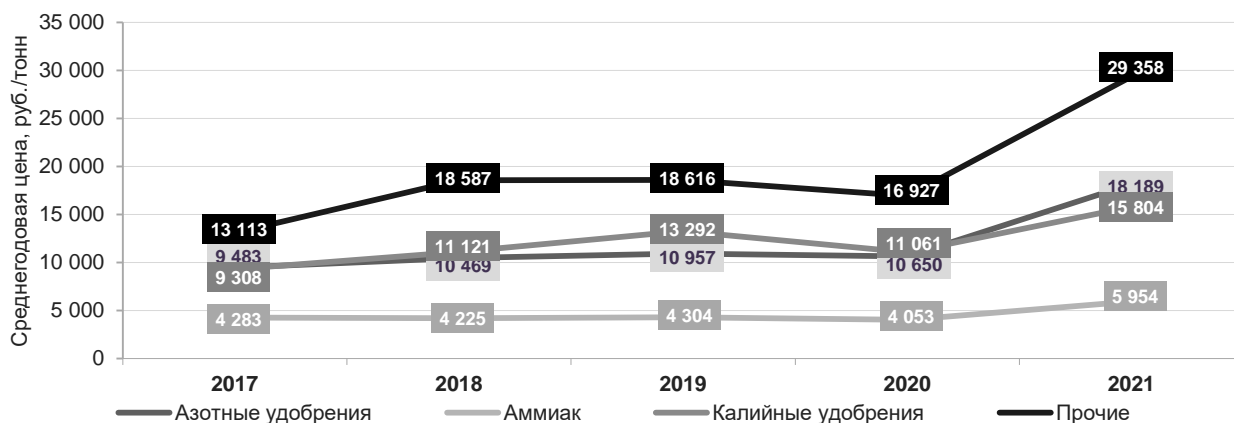


Рисунок 1. Динамика среднегодовой цены на минеральные удобрения на внутреннем рынке в 2017–2021 гг., руб./тонн (данные Росстат)

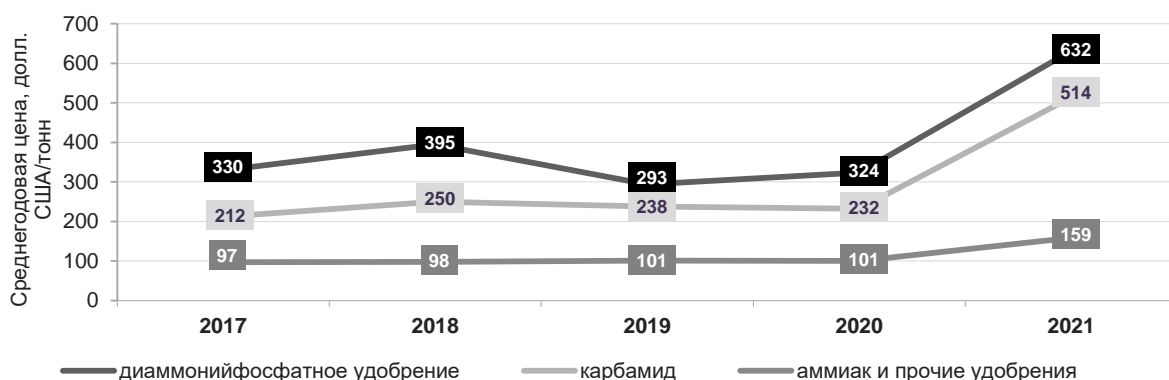


Рисунок 2. Динамика среднегодовой цены на минеральные удобрения на мировом рынке в 2017–2021 гг., долл./тонн (данные Statistics Canada, World Bank Group).

Существенный рост цен на азотные удобрения объясняется высокими ценами на аммиак. Рост цен в 2021 году составил 46,9% относительно среднегодовой цены в 2020 г. В среднем за 5 лет цена на аммиак выросла на 39,0%.

Динамика среднегодовых цен на аммиак и удобрения на мировом рынке представлена на графике ниже. Мировые цены на аммиак к концу года достигли отметки в 224 долл./тонна, при этом на внутреннем рынке рост цен был существенно ниже.

Также необходимо отметить рост мировых цен на карбамид и диаммонийфосфат: в 4 квартале

2021 года цены выросли в 1,9 и 3,6 раза (в сравнении с 4 кварталом 2020 г.) соответственно, достигнув отметок в 745 и 890 долл./тонна.

При этом необходимо отметить, что в 2017–2021 гг. на мировом рынке средняя цена существенно превышала среднегодовой уровень цен российского рынка.

С февраля 2022 года наблюдается значительный скачок роста цен на аммиак, как следствие увеличения цен на природный газ во многих странах (рис.3).

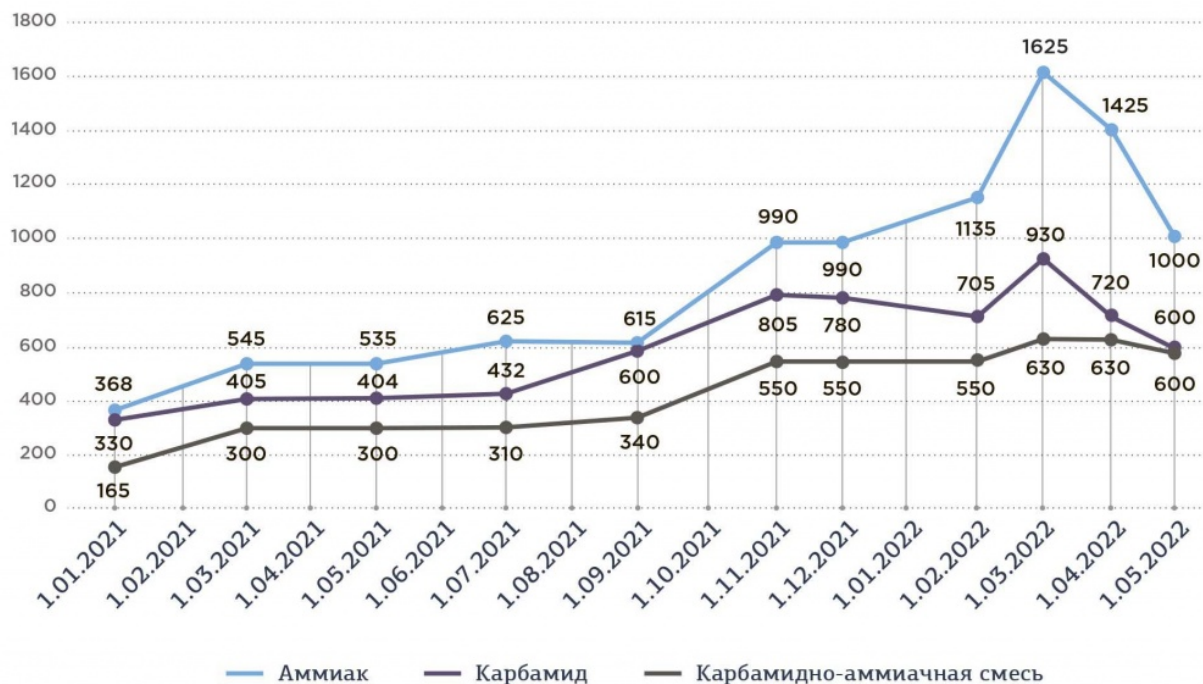


Рис.3. Цены на азотные удобрения, долл. за тонну. (Источник: Bloomberg).

Дальнейшее снижение цены на газ (к июню 2022 года почти на 60%), не сильно отразилась на стоимости азотных удобрений, которая продолжает оставаться высокой по сравнению с прошлогодними значениями. [5].

#### Выводы

Общие тенденции к увеличению роста цен как на внутреннем, так и на внешнем рынках свидетельствуют о сложной ситуации экономик и производителей и покупателей химической продукции. Так минеральные удобрения и аммиак на внутреннем рынке характеризуются ростом, превышающем 100 % для ряда позиций (смешанные удобрения). Возросшие цены на аммиак способствовали росту цен на азотные удобрения, однако стоит отметить, что на внутреннем рынке рост цен был существенно ниже, чем на мировом. То же относится к карбамиду и диаммонийфосфату для которых на мировом рынке средняя цена существенно превышала среднегодовой уровень цен российского рынка.

#### Литература

1. Стратегия химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года

(совместный приказ Минпромторга России и Минэнерго России от 14.01.2016 № 33/11). <http://government.ru/docs/23136/>

2. План мероприятий по реализации Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года (распоряжение Правительства Российской Федерации от 18.05.2016 № 954-р). <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71304296/>

3. План развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года (приказ Минэнерго России от 01.03.2012 № 79). <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71763574/>

4. Ценовые шоки и ожидания на энергетических рынках. Энергетический бюллетень. Выпуск № 101, октябрь 2021. <https://ac.gov.ru/uploads/2-Publications/energo/2021/Energo101.pdf>

5. Рынок минеральных удобрений: что изменилось после февраля 2022. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://sectormedia.ru/news/sobytiya-selskoe-khozyaystvo/rynok-mineralnykh-udobreniy-cto-izmenilos-posle-fevralya-20223>

УДК 544.77.03

Донина М.В., Есефьева Т.Ю., Яровая О.В.

## ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» С НАНЕСЁННЫМ СЛОЕМ НИКЕЛЯ

Донина Мария Владимировна, аспирант 2 курса кафедры коллоидной химии, e-mail: [ethersy@yandex.ru](mailto:ethersy@yandex.ru);

Есефьева Татьяна Юрьевна, студентка 3 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;

Яровая Оксана Викторовна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии.

*Целью данной работы являлась оценка возможности использования частиц поливинилацетата (ПВА) в качестве подложки для получения частиц типа «ядро-оболочка» с нанесённым слоем металлического никеля. Были исследованы дисперсии ПВА и определены их основные свойства, а также проведены пилотные эксперименты по нанесению слоя никеля на частицы ПВА.*

**Ключевые слова:** частицы ядро-оболочка, металлический никель, поливинилацетат.

## EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF USING POLYVINYL ACETATE DISPERSIONS TO PRODUCE "CORE-SHELL" PARTICLES WITH A DEPOSITED LAYER OF NICKEL

Donina M.V., Esefyeva T.Y., Yarovaya O.V.

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

*The purpose of this work was to evaluate the possibility of using polyvinyl acetate particles as a substrate for obtaining core-shell particles with a layer of metallic nickel deposited. Polyvinyl acetate dispersions were investigated and their basic properties were determined, as well as pilot experiments on the deposition of a nickel layer on polyvinyl acetate particles were carried out.*

**Keywords:** core-shell particles, metallic nickel, polyvinyl acetate.

**Введение**

В последние годы развитие материалов на основе нано- и микрочастиц получает все большее распространение. Во-первых, это связано тем, что большинство продуктов производится небольшими партиями, но играют основную роль в обеспечении функционирования конечного изделия. К таким материалам относятся материалы для электроники, оптические материалы, материалы для сенсоров и датчиков и т.д. При этом даже их высокая стоимость является оправданной и зачастую экономически выгодной. Понятие частицы «ядро-оболочка» (англ. core-shell particle) подразумевает микро- или наноразмерную частицу, у которой ядро и оболочка имеют разный состав, они различны по микроморфологическим свойствам (размеры агрегатов, пор, дефектов, кристаллов и пр.) и функциональному значению. Т. к. в таких частицах функции ядра и оболочки разделены, частицы ядро-оболочка являются многофункциональными, они позволяют оптимизировать морфологические свойства материала. [1]

При изготовлении токопроводящих клеев частицы типа «ядро-оболочка» используются для достижения нескольких целей: снижение затрат на изготовление, придание клею определённых свойств (например, более высокой ударной прочности, упругости и т.п.). Такие частицы можно разделить на два типа: с металлической и с неметаллической сердцевиной. [2] При этом неметаллические ядра используются, в основном, для получения анизотропных токопроводящих клеев. [3]

**Экспериментальная часть**

В качестве основной методики получения частиц никеля была выбрана методика синтеза в присутствии

боргидрида натрия. Одна из сложностей методики – возможность окисления металлического никеля в ходе синтеза и при хранении. Для избежания окисления было выбрано оптимальное мольное соотношение соли никеля и боргидрида натрия на основании уже имеющихся данных, а также отработаны методы хранения получаемых систем [4]. В качестве подложек («ядер») на данном этапе были выбраны устойчивые полимерные дисперсии поливинилацетата с размером частиц до 10 мкм, т.к. они имеют подходящий размер частиц, химически инертны, не разлагаются в интервале рабочих температур ( $t_{\text{разл}} > 220^\circ\text{C}$ ), а также ввиду их высокой доступности.

Спектры поглощения исследуемых систем, представленные на Рис. 1, проводили на спектрофотометре марки LEKI SS2110UV. Калибровочная кривая для растворов хлорида никеля была построена при втором максимуме поглощения ( $\lambda = 727 \text{ нм}$ ). При  $\lambda = 500 \text{ нм}$  наблюдается минимум поглощения, поэтому данная длина волны была выбрана для анализа систем, содержащих поливинилацетат.

Методом оптической микроскопии были получены микрофотографии исследуемых систем, а также исходных веществ и продуктов синтеза на оптическом микроскопе «Биомед», оснащённом камерой «Levenhuk C310 NG». Был проведён пилотный эксперимент по получению частиц ПВА с нанесённым слоем металлического никеля. В ходе эксперимента была получена система, содержащая частицы тёмного цвета, сохраняющая свою устойчивость в течение недели.

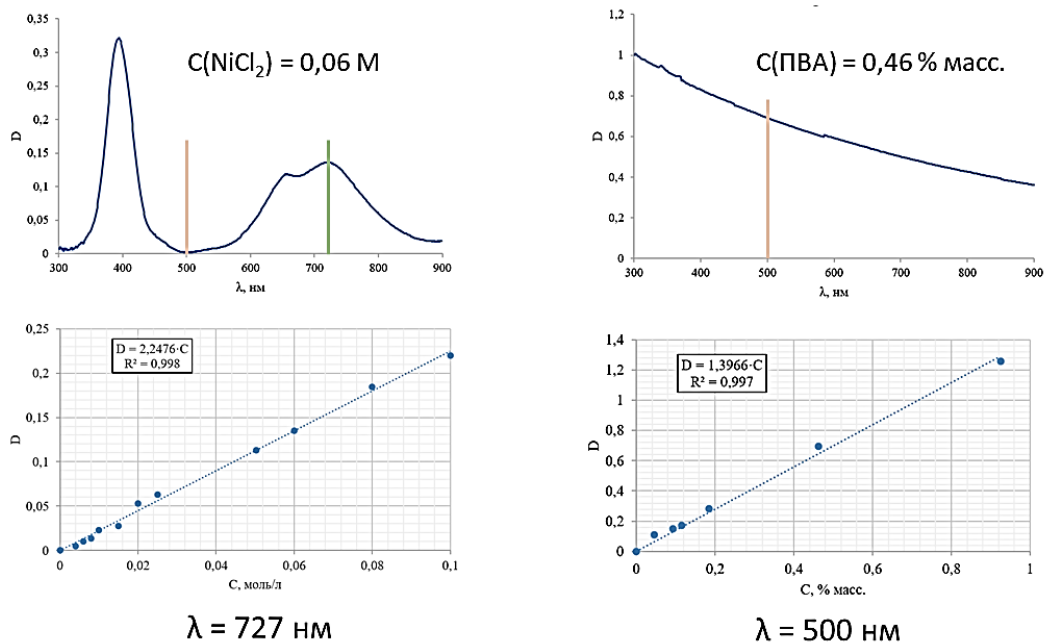


Рис. 1. Спектрофотометрические исследования растворов  $\text{NiCl}_2$  и ПВА.

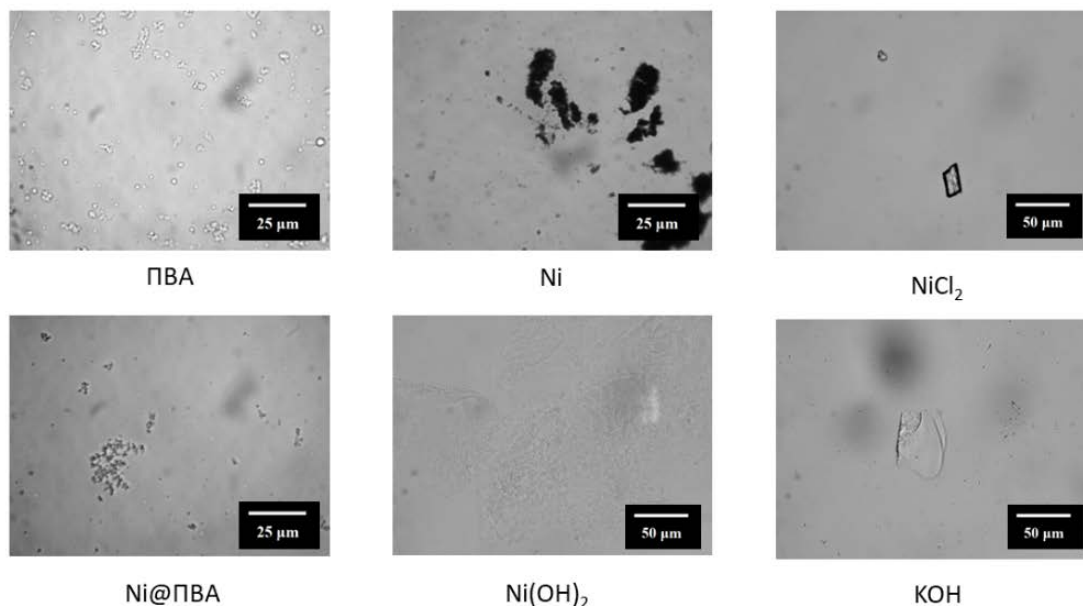


Рис. 2. Микрофотографии исследуемых систем.

Размеры частиц ПВА определяли на основании анализа полученных микрофотографий. Определение размеров частиц и агрегатов проводили с помощью программы UTHSCSA ImageTool 3.0. Статистическую обработку проводили с помощью программы Microsoft Excel.

По выборке из 500 частиц был определён наивероятнейший диаметр, частиц, который составил 2,25 мкм (см. Рис. 3). Количественную концентрацию определяли с использованием камеры Горяева ( $6,88 \cdot 10^9$  шт./мл), также была рассчитана объёмная концентрация частиц:  $\omega_v = 5,6$  % об. Для оценки возможности адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на поверхности частиц ПВА методом макроэлектрофореза был определён  $\zeta$ -потенциал частиц, который составил  $-15 \pm 2$  мВ. Было установлено, что изменение величины pH дисперсионной среды от 2 до 11 единиц, и

добавление ионов никеля в систему до концентрации 0,2 моль/л не оказывает негативного влияния на агрегативную устойчивость системы.

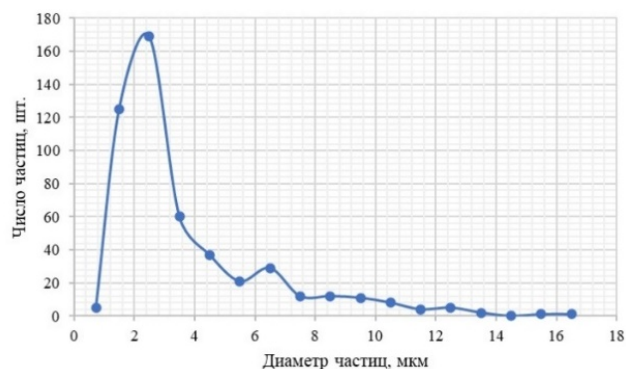


Рис. 3. Кривая распределения частиц ПВА по размерам.

На основании проделанной работы был сделан вывод, что промышленные дисперсии поливинилацетата могут быть использованы в качестве «ядер» для решения поставленной задачи. Размер частиц удовлетворяет требованиям для частиц токопроводящих клеев и в дисперсиях наблюдается достаточно узкое распределение частиц по размерам. Дисперсии сохраняют свою агрегативную устойчивость в необходимом диапазоне величин pH: 3-4 единицы pH на стадии добавления соли никеля и 9-10 единиц pH на стадии формирования металлического никеля. Поверхность частиц заряжена отрицательно, то на ней есть возможность адсорбции положительно заряженных ионов  $Ni^{2+}$  на начальной стадии синтеза, что должно способствовать формированию металлической оболочки на поверхности частиц.

На заключительном этапе работы были проведены пробные эксперименты по синтезу частиц типа «ядро-оболочка» с использованием дисперсий поливинилацетата. Раствор хлорида никеля вносили в дисперсию поливинилацетата и выдерживали в течение 10 минут, дальнейший синтез проводили аналогично методике, подробно описанной в работе [4]. Было показано, что при дробном введении даже недостатка раствора боргидрида натрия в дисперсию, в ходе реакции получаются как частицы, покрытые оболочкой, так и индивидуальные частицы никеля. При этом в системе присутствуют частицы поливинилацетата, не покрытые оболочкой. В ходе синтеза, и в процессе дальнейшей выдержки частицы поливинилацетата и частицы металлического никеля коагулируют, тогда как частицы поливинилацетата, покрытые оболочкой из никеля, сохраняют свою агрегативную и седиментационную устойчивость в течение нескольких недель. В настоящее время ведутся работы по подбору условий проведения реакции для обеспечения максимального выхода частиц «ядро-оболочка».

### Заключение

Таким образом, в ходе работы были определены свойства дисперсий поливинилацетата и растворов хлорида никеля, подтверждена принципиальная возможность использования выбранной дисперсии поливинилацетата для получения частиц типа «ядро-оболочка», с оболочкой из металлического никеля. Предложены методики анализа исходных дисперсий и продуктов реакции. Проведены пробные эксперименты по синтезу частиц типа «ядро-оболочка» и получены положительные результаты. Синтезированные частицы удовлетворяют требованиям по размеру и агрегативной устойчивости, которые предъявляют к наполнителям для анизотропных токопроводящих клеев. В настоящее время ведутся работы по подбору условий проведения реакции для обеспечения максимального выхода частиц «ядро-оболочка».

### Список литературы

1. Zhao Z et al. The synthesis and electrochemical applications of core-shell MOFs and their derivatives // *Journal of Materials Chemistry*. – 2019. – A 7.26. – P. 15519-15540.
2. Aradhana R., Mohanty S., Nayak S. K. A review on epoxy-based electrically conductive adhesives // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2020. – Т. 99. – P. 102596.
3. Ming T.H., Lai Y.S.W.C. Advanced flip chip packaging // *Springer Sci. Bus. Media*. – 2013. – V. 142.
4. Магжанов Р.Х., Яровая О.В., Чжо Зин Хтве. Получение дисперсий металлического никеля в присутствии боргидрида натрия / XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т 2а: тез.докл. – 2019 г. – 437 с.



УДК 544.773:546.74

Магжанов Р.Х., Есефьева Т.Ю., Яровая О.В.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Магжанов Рушан Халитович**, старший преподаватель кафедры «ХимБиотех», e-mail: [ruh7899@gmail.com](mailto:ruh7899@gmail.com);

Московский политехнический университет, Москва, Россия, 107023, Москва

ул. Большая Семёновская, 38

**Яровая Оксана Викторовна**, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии;**Есефьева Татьяна Юрьевна**, студентка 3 курса, факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов

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

*В данной работе приведено исследование кинетики формирования высокодисперсных частиц металлического никеля в ходе химического восстановления спектрофотометрическим методом. Был определен характер реакции, рассчитаны константы скорости, которые хорошо описывают протекание реакции. Показано, что спектрофотометрический метод подходит для кинетического описания формирования частиц никеля.*

**Ключевые слова:** никель, высокодисперсные частицы, химическая кинетика.

## INVESTIGATION OF THE KINETICS OF THE FORMATION OF HIGHLY DISPERSED NICKEL METAL PARTICLES IN THE PROCESS OF CHEMICAL REDUCTION BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Magzhanov R.K., Eseyeva T. Y.\*, Yarova O.V.\*

Moscow polytechnic university, Moscow, Russia

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

*This paper presents a study of the kinetics of the metallic nickel highly dispersed particles formation during chemical reduction by the spectrophotometric method. The nature of the reaction was determined, the rate constants were calculated, which well describe the course of the reaction. It is shown that the spectrophotometric method is suitable for the kinetic description of the formation of nickel particles.*

**Keywords:** nickel, highly dispersed particles, chemical kinetics

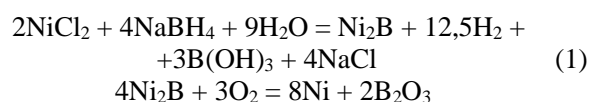
В последние годы все больший интерес вызывает применение высокодисперсных частиц металлического никеля в качестве наполнителя для анизотропных проводящих клеев [1-3]. Хорошие эксплуатационные свойства таких клеев обеспечиваются строгими требованиями к свойствам проводящего наполнителя. Одним из важнейших свойств является размер таких частиц, который должен лежать в диапазоне от 5 до 12 мкм. Частицы никеля для таких композиций возможно получать с помощью метода химического восстановления из растворов солей [4]. При этом для контроля полученных частиц необходимо кинетическое описание процесса их формирования.

Существует несколько механизмов описания получения металлических частиц методом химического восстановления. Все механизмы сводятся к тому, что процесс разделен на две стадии: зарождения и роста частиц. Однако подходы к описанию двух этих процессов разный и зависит от типа применяемого стабилизатора [5]. Все эти подходы в основном были сформированы при изучении формирования частиц золота и серебра. При этом для никеля данных о механизме и влиянии условий синтеза на кинетику формирования

высокодисперсных частиц в литературе практически нет.

Данная работа посвящена исследованию кинетики формирования высокодисперсных частиц металлического никеля спектрофотометрическим методом при проведении реакции химического восстановления из жидкой фазы. В качестве соли никеля был выбран хлорид никеля, в качестве восстановителя - боргидрид натрия.

Для исследования протекания реакции, а также свойств полученных частиц необходимо подобрать мольное соотношение реагентов. В литературе приводится реакция, описывающая взаимодействие хлорида никеля с боргидридом натрия с мольным соотношением  $[\text{BH}_4^-]:[\text{Ni}^{2+}]$  равным 2 к 1 [6].



Так как металлический никель является катализатором разложения боргидрида, то для более полного прохождения реакции может понадобиться избыток боргидрида. Ранее было установлено, что для обеспечения максимально полного восстановления ионов никеля необходим избыток боргидрида натрия

3,5 моль/моль. Таким образом для дальнейших кинетических исследований были выбраны два мольных соотношений  $[BH_4^-]:[Ni^{2+}]$  – 2 к 1 и 3,5 к 1.

Кинетические исследования процесса формирования частиц металлического никеля проводили с помощью спектрофотометрического метода, основанного на обработке зависимостей оптической плотности от времени синтеза. Данный метод хорошо себя зарекомендовал при изучении кинетики формирования наночастиц серебра.

Изменение оптической плотности систем во времени определяли на спектрофотометре марки LEKI SS2110UV в стеклянных кюветах толщиной 10 мм в автоматическом режиме, с фиксацией значений оптической плотности каждые 0,5 секунды. Эксперименты проводили в диапазоне концентраций хлорида никеля от 1 до 3,5 ммоль/л и концентрации боргидрида натрия равной 0,1 моль/л при двух подобранных мольных соотношениях. Маленькие концентрации исходной соли связаны с темной окраской системы, при которой в области больших концентраций получить корректные данные по изменению оптической плотности не удастся. На рисунке 1 приведены зависимости изменения оптической плотности от времени синтеза для концентрации хлорида никеля равной 1 ммоль/л.

Для реакций получения металлических частиц методом химического восстановления характерно две стадии: зарождения и роста частиц. Для расчета констант скоростей каждой стадии использовали уравнение (2), которое применялось исследователями для аналогичных расчетов для частиц металлического иридия [7]. При этом зависимости оптических плотностей необходимо было перевести в линейный вид (рисунок 2). В таблице 1 приведены полученные константы скорости каждой системы.

$$f(t) = \ln \left[ \frac{[A]_0 - [A]}{[A]} \right] = \ln \left[ \frac{k_1}{k_2[A]_0} \right] + k_2[A]_0 t, \quad (2)$$

где

$[A]_0$  – оптическая плотность исходного раствора хлорида никеля;

$[A]$  – оптическая плотность раствора хлорида никеля в момент времени  $t$ , моль/л;

$k_1$  – константа скорости зарождения частиц никеля,  $c^{-1}$ ;

$k_2$  – константа скорости роста частиц никеля,  $M^{-1}c^{-1}$ ;

$t$  – время реакции, с.

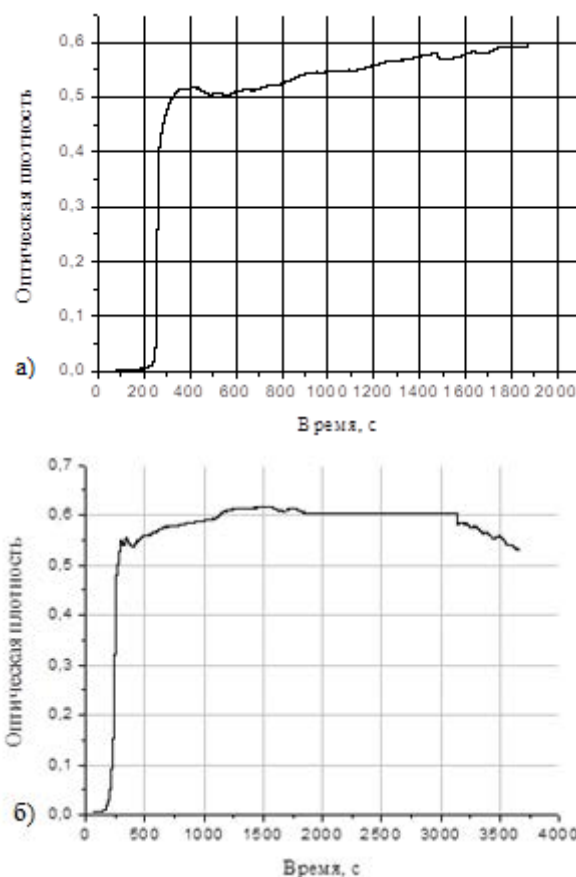


Рис. 17. Зависимости оптической плотности от времени синтеза ( $C(Ni^{2+}) = 1mM$ ) при  $[BH_4^-]:[Ni^{2+}]$ : а) 2:1; б) 3,5:1

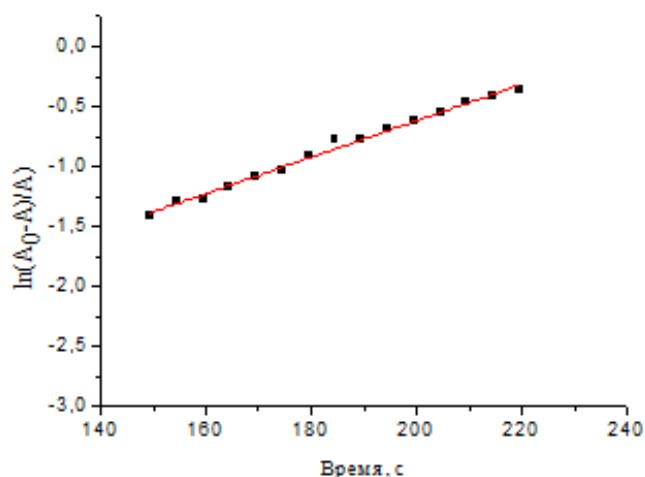


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от времени в линейных координатах ( $C(Ni^{2+}) = 1mM$ )

Таблица 1. Константы скорости стадии зарождения и роста частиц

Константы	Процесс	$[BH_4^-]:[Ni^{2+}] - 1:2$	$[BH_4^-]:[Ni^{2+}] - 1:3,5$
$k_1, c^{-1} \cdot 10^4$	Зарождение частиц	2,13	0,17
$k_2, M^{-1}c^{-1}$	Рост частиц	2,13	0,48

Также на зависимостях оптической плотности от времени имеется индукционный период, который описывает стадию зарождения. В литературе [8] приведено уравнение, которое связывает константы скорости реакции, время индукционного периода и степень превращения вещества:

$$\frac{C_A}{C_c} = \frac{k_2(1 - e^{-k_1 t_{\text{инд}}}) - k_1(1 - e^{-k_2 t_{\text{инд}}})}{k_2 - k_1}, \quad (3)$$

где  $C_A/C_c$  – степень превращения исходного вещества, которая не должна превышать 5%;  $t_{\text{инд}}$  – время индукционного периода, с.

Для сопоставления результатов была рассчитана степень превращения ( $\alpha$ ) хлорида никеля при полученных константах скорости и индукционных периодах (при разных концентрациях соли) для обеих систем (таблица 2).

**Таблица 2. Степень превращения ( $\alpha$ ) хлорида никеля в течение индукционных периодов**

[BH <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]:[Ni <sup>2+</sup> ] – 1:2				[BH <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]:[Ni <sup>2+</sup> ] – 1:3,5			
k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	t <sub>инд</sub>	$\alpha$	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	t <sub>инд</sub>	$\alpha$
2,13 с <sup>-1</sup> * 10 <sup>4</sup>	2,13 М с <sup>-1</sup>	350 с	7,0 %	0,17 с <sup>-1</sup> * 10 <sup>4</sup>	0,48 М с <sup>-1</sup>	210 с	0,5 %
		170 с	3,5 %			208 с	0,5 %
		105 с	2,2 %			140 с	0,3 %
		60 с	1,2 %			107 с	0,3 %
		80 с	1,7 %			75 с	0,2 %
		115 с	2,4 %			57 с	0,1 %
		54 с	1,1 %			52 с	0,1 %
		80 с	1,7 %			210 с	0,5 %
		72 с	1,5 %			208 с	0,5 %

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что степень превращения хлорида никеля не превышает 5%, полученные константы скорости хорошо описывают протекание реакции получения высокодисперсных частиц никеля.

Таким образом, в ходе работы было показано, что процесс формирования высокодисперсных частиц металлического никеля химическим восстановлением может быть удовлетворительно описан спектрофотометрическим методом исследования.

*Настоящее исследование проведено при финансовой поддержке Московского Политехнического Университета в рамках гранта имени В.Е. Фортва.*

#### Список литературы

1. Aradhana R. A review on epoxy-based electrically conductive adhesives / Smita M., Sanjay K.N. // International Journal of Adhesion and Adhesives - 2020, Vol. 99. - P. 1-18.
2. Сверхдюр В.В. Наполнителя токопроводящих клеевых композиций / Ворончихин В.Д., Трушкина Т.В. // Актуальные проблемы авиации и космонавтики - 2019, Т. 1. - С. 278-279.
3. Исаев А. Ю. Подходы к созданию токопроводящих клеев с улучшенными характеристиками / Беседнов К.Л., Петрова А.П.,

Лукина Н.Ф. // Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. Материалы VII всероссийской научно-технической конференции - 2021. - С. 179 - 190.

4. Bönemann H. Nanoscopic Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications / Richards R. M. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001. – P. 2455 – 2480.

5. Jörg Polte. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective // The Royal Society of Chemistry. – 2015. – 23 p.

6. Giselle G. Couto. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties / João J. Klein, Wido H. Schreiner, Dante H. Mosca, Adilson J.A. de Oliveira, Aldo J.G. Zarbin // Journal of Colloid and Interface Science – 2007, 311. – P. 461–468.

7. M.A. Watzky. Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth / M.A. Watzky, R.G. Finke // J. Am. Chem. Soc. - 1997. - V.119. - P. - 10382 – 10400.

8. В.В. Буданов. Химическая кинетика: учебное пособие / В.В. Буданов, О.В. Лефедова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново. - 2011. - 177 с.

УДК

Хейн Мьят Лвин, Яровая О. В.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСИЙ  $V_2O_5$  ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ СЛОЕВ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ  $Al_2O_3$ **Хейн Мьят Лвин**, аспирант 1 курса кафедры коллоидной химии, e-mail: heinmyatlwin@muctr.ru;**Яровая Оксана Викторовна**, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии, e-mail: iarovaia.o.v@muctr.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

**Аннотация:** Работа посвящена разработке методов получения водных дисперсий частиц  $V_2O_5$  и получения нанесенных слоев на внешней поверхности трубчатых мембран на основе  $Al_2O_3$ . Показано, что термоллиз метаванадата аммония в присутствии минеральных кислот позволяет нанести слои на внутреннюю поверхность мембран, но не дает положительных результатов при нанесении слоев на внешнюю поверхность. Для получения нанесенных слоев были получены дисперсии путем термоллиза прекурсоров  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , полученных при растворении порошка  $V_2O_5$  в растворах пероксида водорода. Синтезированные дисперсии были использованы для нанесения слоев аналогом метода нафилтрования.

**Ключевые слова:**  $V_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ , нанесенные слои, керамические трубчатые мембраны

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR PRODUCING  $V_2O_5$  DISPERSIONS FOR OBTAINING LAYERS DEPOSITED ON THE SURFACE OF TUBULAR MEMBRANES BASED ON  $Al_2O_3$ 

Hein Myat Lwin, Yarovaia O. V.

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

The work is devoted to the development of methods for obtaining aqueous dispersions of  $V_2O_5$  particles and obtaining deposited layers on the outer surface of tubular membranes based on  $Al_2O_3$ . It has been shown that the thermolysis of ammonium metavanadate in the presence of mineral acids makes it possible to deposit layers on the inner surface of membranes, but does not give positive results when layers are deposited on the outer surface. To obtain deposited layers, dispersions were obtained by thermolysis of  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  precursors obtained by dissolving  $V_2O_5$  powder in hydrogen peroxide solutions. The synthesized dispersions were used to apply layers by an analogue of the filtering method.

**Keywords:**  $V_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ , applied layers, ceramic tubular membranes

**Введение**

$V_2O_5$  привлекает все больший интерес к своим потенциальным применениям в качестве катализаторов, датчиков и электродов из-за его большого разнообразия кристаллических структур и физико-химических свойств [1]. В области гетерогенных катализаторов материалы на основе оксида ванадия, включая катализаторы на основе  $V_2O_5$ , широко используются для окисления и дегидрирования углеводородов и других органических соединений. Они являются эффективными катализаторами при окислении  $SO_2$  до  $SO_3$ , нафталина или оксилора до фталевого ангидрида, н-бутана до малеинового ангидрида, окисление бензола в фенол, толуола до бензальдегида, метанола до формальдегида и метилформиата, а также для удаления  $NO_x$  путем селективного восстановления  $NH_3$  [2-9]. Такие свойства  $V_2O_5$  позволяют предположить, что нанесение слоев на его основе на внешнюю поверхность трубчатых керамических мембран позволит получить нанесенный каталитически активный слой. Подобные мембраны могут быть использованы для совмещения очистки газовых и жидких потоков как от механических примесей, так и от органических соединений, что является актуальной

задачей для многих биотехнологических и фармацевтических производств.

**Методика проведения эксперимента**

Первый подход для получения слоев на основе  $V_2O_5$  является модификацией метода из книги [10]. В этой книге показан способ получения керамики со слоем  $V_2O_5$  путем кипячения  $NH_4VO_3$  в присутствии минеральной кислоты. Нами была проведена оценка возможности получения золя  $V_2O_5$  в отсутствие керамической мембраны и проведен ряд экспериментов по нанесению слоев предложенным методом. Концентрацию  $NH_4VO_3$  варьировали от 0,018 до 0,01 М, эксперименты проводили с серной и фосфорной кислотой при молярном соотношении [1]:[3] моль/моль. Термообработку проводили в круглодонной колбе с обратным холодильником, время термообработки составляло от 15 минут до 2 часов. В ходе термообработки в отсутствие мембран образовался осадок ярко-красного цвета, в присутствии мембран нанесенный слой преимущественно образовывался на внутренней поверхности мембран. Поэтому первый способ получения золя термическим взаимодействием  $NH_4VO_3$  с минеральной кислотой для дальнейших исследований был признан нецелесообразным.

Второй подход для получения дисперсий  $V_2O_5$  заключался в термоллизе прекурсоров  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ,

полученных путем растворения порошка  $V_2O_5$  в растворах пероксида водорода. В круглодонную колбу, содержащую порошок  $V_2O_5$ , добавляли раствор пероксида водорода ( $H_2O_2$ ) и перемешивали до образования однородной массы желтого цвета. Затем добавляли расчетное количество воды и нагревали до кипения. После кипения в течение 5 минут цвет изменяется от желтого к ярко-красному цвету и систему кипятят еще 5 минут. Согласно литературным данным [11], полученный системы представляет собой дисперсии  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ . Таким методом были получены дисперсии с концентрацией дисперсионной фазы до 0,5% масс., pH дисперсионной среды составлял около 4,5 единиц. Полученные дисперсии визуально выглядели как однородные седиментационно устойчивые системы, и сохраняли свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель. Было сделано предположение, что это золи, но при этом по данным оптической микроскопии дисперсионная фаза была представлена частицами правильной формы с размером до 2-3 мкм. В дальнейшем планируется проведение дополнительных исследований формы и размера частиц методами электронной микроскопии.

Синтезированные дисперсии были использованы для получения нанесенных слоев на внешней поверхности трубчатых керамических мембран. В качестве носителя были выбраны пористые трубчатые керамические мембраны на основе  $\alpha-Al_2O_3$  (85%) внутренним диаметром 6,5 мм, длиной 50 мм и диаметром с толщиной стенки 1,5 мм. Схематично процесс получения мембран с нанесенным слоем можно представить в виде нескольких последовательных стадий, а именно, стадия подготовки подложки (при необходимости), стадия нанесения (формирование влажного слоя) и стадия сушки. Процесс нанесения был выполнен следующим образом (Рис. 1). Сначала трубчатую мембрану на одном конце закрывали резиновой пробкой, а другой конец трубки мембран оставляли открытым, затем открытый конец трубки соединяли с пластичным шлангом. Далее один торец трубчатой подложки герметизировали, ко второму торцу подключали вакуумный насос через колбу Бунзена. Подложку погружали вертикально в золь и пропускали фиксированный объем жидкости через подложку под действием вакуумного насоса. Было показано, что в ходе этого процесса на поверхности керамической трубчатой мембраны формируется нанесенный слой  $V_2O_5$ .

Фильтрат представляет собой желтый раствор, в котором присутствует  $V^{5+}$  (в виде катиона  $VO_2^+$  в кислой среде). Концентрацию ионов ванадия анализировали оксидиметрическим титрованием, с использованием соли Мора  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  [12]. В качестве индикатора использовали фенолантралиловую кислоту.

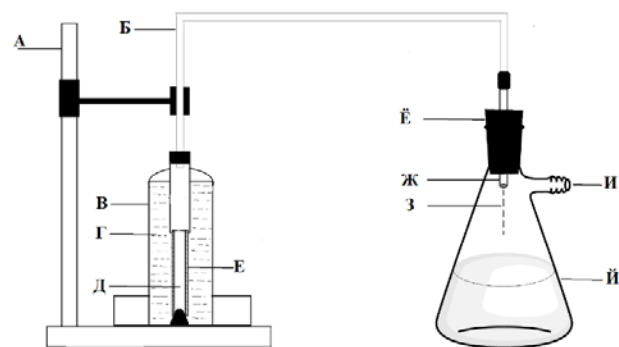


Рис. 1 - Принципиальная схема получения нанесенных слоев методом прокачки золя через мембрану под вакуумом где, А – штатив, Б – пластиковая труба, В – емкость с золем, Г – золь, Д – керамическая мембрана, Е – слой на подложке, Ё – резиновая пробка, Ж – открытая стеклянная трубка, З – фильтрат, И – вакуум, Й – колба (Бунзена)

Полученные образцы сушили на воздухе при температуре 25 °С. Для определения массы слоя, нанесенного на поверхность керамической мембраны, мембрану погружали в раствор NaOH для растворения нанесенного слоя. Раствор также анализировали путем оксидиметрического титрования раствором соли Мора  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ .

Теоретическую массу частиц и толщину полученных слоев рассчитывали в соответствии со следующими формулами.

$$m_{\text{золя}} = V_{\text{золя}} \times \rho_{\text{золя}}; \quad m_{\text{частиц}} = \frac{C_{\text{частиц}} \times V_{\text{золя}}}{100\%};$$

$$V_{\text{ТВ}} = \frac{m_{\text{частиц}}}{\rho_{\text{ТВ}}}; \quad V_{\text{слоя}} = \frac{V_{\text{ТВ}}}{(1 - \varepsilon)};$$

$$S_{\text{пов.}} = 2\pi r h; \quad h_{\text{слоя}} = \frac{V_{\text{слоя}}}{S_{\text{пов.}}}$$

где,  $m_{\text{золя}}$  – масса золя, г;  $V_{\text{золя}}$  – объем золя, мл;  $\rho_{\text{золя}}$  – плотность золя, г/см<sup>3</sup>;  $m_{\text{частиц}}$  – масса частиц, г;  $C_{\text{частиц}}$  – концентрация частиц, масс.%;  $V_{\text{ТВ}}$  – объем частиц, см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ТВ}}$  – плотность частиц, г/см<sup>3</sup>;  $V_{\text{слоя}}$  – объем слоя, см<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – пористость (в расчетах принимали равной 40%), %;  $S_{\text{пов.}}$  – площадь поверхности мембраны, см<sup>2</sup>;  $r$  – радиус мембраны, см;  $h$  – длина мембраны, см;  $h_{\text{слоя}}$  – толщина слоя, мкм.

### Результаты и обсуждение

Были получены образцы нанесенных слоев, приготовленных из золь  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  с различной концентрацией пероксида ванадия (0,3; 0,4; 0,5 % масс.). Было показано, что в ходе процесса нанесения на внешней поверхности керамической трубчатой мембраны формируется равномерный слой  $V_2O_5$ , который не деформируется после сушки на воздухе. На Рис. 2 показаны фотографии слоя на внешней поверхности мембраны сразу после нанесения и после сушки на воздухе. Результаты хорошо воспроизводятся.

На данном этапе работы были рассчитаны теоретические значения массы нанесенных слоев и

сопоставлены с экспериментально определенными массами (Табл. 1). При расчете теоретических значений принимали, что все частицы из объема дисперсии, который пропустили через мембрану, сформировали слой. Формулы для расчета приведены ранее. Толщину слоя рассчитывали только теоретически. Полученные образцы переданы для проведения анализа скола методом сканирующей электронной микроскопии, для того чтобы определить реальную толщину слоя. Также в Табл. 1 приведены данные о содержании водорастворимых соединений ванадия в полученных фильтрах.

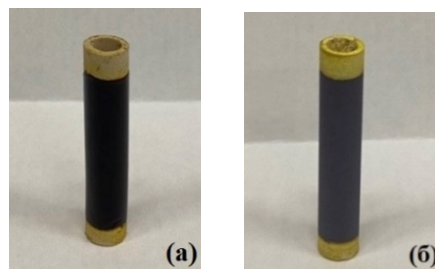


Рис. 2 - Фотографии нанесенного слоя на внешнюю поверхность мембраны из дисперсии с  $\omega\%V_2O_5 = 0,5\%$ : сразу после нанесения (а) и после сушки на воздухе (б)

Таблица 1 – Содержание соединений ванадия в нанесенных слоях и в фильтрате после нанесения

$C_{\text{золь}}, \%$ масс	Теоретическая масса нанесенного слоя, г	Толщина слоя, мкм	Масса нанесенного слоя, г	Концентрация ионов ( $V^{5+}$ ) в фильтрате ммоль / л	Масса ( $V^{5+}$ ) в фильтрате, мг
0,5 %	0,025	10,4	0,0228	5,5	0,25
0,4 %	0,020	8,3	0,0185	5,8	0,29
0,3 %	0,015	6,2	0,0125	6,0	0,30

Была проведена предварительная термообработка полученных мембран с нанесенным слоем. Было показано, что слой до термообработки не обладает механической прочностью, тогда как термообработка в интервале от 400 до 700 °С позволяет получить прочные слои с высокой адгезией к подложке.

#### Выводы

Таким образом, в ходе работы были испытаны два различных метода получения дисперсий  $V_2O_5$ . Первый способ термолитиза  $NH_4VO_3$  минеральной кислотой не дал положительных результатов. Осуществлен второй способ получения дисперсии термолитизом прекурсоров  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , полученных растворением порошка  $V_2O_5$  в растворах пероксида водорода. Были успешно получены равномерные нанесенные слои с толщиной до 10 мкм. В настоящее время ведутся работы по оптимизации метода синтеза дисперсий, выбора режима термообработки полученных мембран, проводятся исследования их характеристик.

#### Список литературы

1. K. Hermann, M. Witko. Theory of physical and chemical behavior of transition metal oxides: vanadium and molybdenum oxides // *Oxide Surfaces*. — 2001 — Chapter 4 — P.136 -198.
2. Hoang Anh Le, Sungmin Chin, Eunseuk Park, Gwinam Bae, and Jongsoo Jung. Chemical Vapor Synthesis and Physico-chemical Properties of  $V_2O_5$  Nanoparticles // *Chemical Vapor Deposition*. — March 2012 — Vol.18 — P. 6–9.
3. Bert M, Weckhuysen, Daphne E. Keller. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis // *Catalysis Today*. — 2013 — Vol. 78 — P. 25 - 46.
4. Uraz, Canan, Atalay, Süheyda.  $V_2O_5$ - $MoO_3$  catalysts preparation and performance testing on the oxidation

of benzene to maleic anhydride in a fixed bed reactor // *Iran. J. Chem. Eng. Research Note*. — 2012 — Vol. 31 — No. 2 — P. 9-13.

5. M. Ruitenbeek, A.J. van Dillen, A. Barbon, E.E. van Faassen. The selective oxidation of n-butane to maleic anhydride: Comparison of bulk and supported V-P-O catalysts. // *Catalysis Letters*. — 1998 — Vol. 55 — P. 133-139.
6. L. Makedonski, N. Nikolov, D. Klissurski, S. Slavov. Lithium-promoted  $V_2O_5$ - $TiO_2$  catalysts for o-xylene oxidation to phthalic anhydride. // *React.Kinet. Catal.* — 1995 — Vol. 54 — No. 2 — P. 247-253.
7. T. V. Andrushkevich, Taylor & Francis. Heterogeneous Catalytic Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid: Mechanism and Catalysts. M. V. Vishnetskaya, A. N. Emelyanov, I. S. Tomskii, and N. V. Shcherbakov // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. — 2006 — Vol.35 — P. 213 - 259.
8. E. V. Boikov. The Selective Catalytic Oxidation of Toluene // *chemical kinetics and catalysis*. — 2008 — Vol. 82 — No. 13 — P. 2233–2237.
9. Antonietta Mancuso, Olga Sacco, Diana Sannino, Vincenzo Venditto and Vincenzo Vaiano. One-Step Catalytic or Photocatalytic Oxidation of Benzene to Phenol: Possible Alternative Routes for Phenol Synthesis? // *Catalysts* — 2020 — Vol.10 — P.14 - 24.
10. Г, Брауэр. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 5: Пер. с нем. / Москва: Мир. — 1985. — 360 с.
11. Ying Wang, Huamei Shang. Effects of Thermal Annealing on the  $Li^+$  Intercalation Properties of  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  Xerogel. / *Films Tammy Chou, Guozhong Cao // J. Phys. Chem* — 2005 — Vol.109 — P.11361 - 11366.
12. ГОСТ 25278.2. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения ванадия.

УДК 669.054.8

Зиновеев Д.В., Дюбанов В.Г., Делицын Л. М., Кулумбегов Р. В.

## ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛЫ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ

Зиновеев Дмитрий Викторович – младший научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН» [dzinoveev@imet.ac.ru](mailto:dzinoveev@imet.ac.ru), 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49

Дюбанов Валерий Григорьевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН» 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49

Делицын Леонид Михайлович – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник ФГБУН «Объединенный институт высоких температур», 125412, Москва, улица Ижорская, дом 13, строение 2.

Кулумбегов Руслан Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Объединенный институт высоких температур», 125412, Москва, улица Ижорская, дом 13, строение 2

*В статье исследован процесс совместной восстановительной плавки флотационного и железного концентратов, полученных в результате обогащения золы Каширской ГРЭС с последующим автоклавным солянокислотным выщелачиванием шлаков. Показано, что в результате плавки могут быть получены литейный чугун или ферросилиций и шлак с содержанием более 22%  $Al_2O_3$ . Последующее солянокислотное выщелачивание позволяет извлечь из шлака более 67% алюминия.*

*Ключевые слова:* зола ТЭЦ, восстановительная плавка, чугун, солянокислотное выщелачивание, ферросилиций

## ASH PROCESSING OF THERMAL POWER PLANTS WITH THE EXTRACTION OF IRON AND ALUMINUM

Zinoveev D.V.<sup>1</sup>, Dyubanov V.G.<sup>1</sup>, Delicyn L.M.<sup>2</sup>, Kulumbegov R.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 49, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup> Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences, Izhorskaya st. 13 Bd.2, Moscow, 125412, Russia

*In the article investigated treatment of flotation and iron concentrates by reduction smelting and autoclave HCl leaching. The concentrates were obtained after enrichment of Kashirskaya GRES. It is shown that after treatment, cast iron or ferrosilicon and slag with a content of more than 22%  $Al_2O_3$  can be obtained. After HCl leaching of slag more than 67% Al pass into solution.*

*Key words:* flu ash, reduction smelting, cast iron, high-pressure acid leaching, ferrosilicon

### Введение

В настоящее время ежегодная генерация электроэнергии в России составляет 1,1 ТВт. При этом несмотря на значительное снижение угольной генерации за счет ее замены на газовую, тепловая генерация с применением сжигания угля в 2021 году составляла более 22%. В процессе сжигания угля на тепловых электростанциях (ТЭЦ) образуется значительное количество отходов в виде несгоревшей части углей, таких как зола, зола-унос, золошлак (ЗШО). В настоящее время в России накоплено в золоотвалах более 1.5 млрд. т золы, ежегодно дополнительно образуется около 20 млн. т, а перерабатывается около 8%. Размещение золоотвалов связано с большими трудностями из-за возможности попадания мелкодисперсной золы в атмосферу и грунтовые воды, а также необходимостью отчуждения близкорасположенных к городской застройке дефицитных земель. При этом эти отходы содержат такие ценные элементы как железо, алюминий, углерод, галлий и германий.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования были образцы железного и флотационного концентратов, полученные в Объединенном институте высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН) из ЗШО Каширской ГРЭС [1]. Химический состав железного и флотационного концентратов изучали методом

рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе PANalytical AXIOSmax Advanced. Их состав представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав концентратов, %

Компонент	Содержание	
	Флотационный	Железный
SiO <sub>2</sub>	32,85	22,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,69	9,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,78	59,3
TiO <sub>2</sub>	0,57	0,45
MnO	0,12	1,33
Na <sub>2</sub> O	0,85	-/-
K <sub>2</sub> O	0,96	0,42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,37	0,24
S	0,48	0,02
MgO	0,96	3,03
CaO	2,6	1,8
C	37,78	-/-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-/-	0,2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-/-	0,5

Из таблицы 1 следует, что в железном концентрате содержится около 60% оксидов железа и довольно низкое количество серы и фосфора, а также около 9,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Количество углерода в флотационном концентрате превышает 37%, поэтому он может быть использован для восстановления оксидов железа

присутствующих в концентратах. Также в флотационном концентрате содержится более 16%  $Al_2O_3$ .

Восстановительные плавки смеси флотационного и железного концентратов проводили в печи Таммана в графитовых тиглях. Соотношение материалов в смеси рассчитывали исходя из полного восстановления оксидов железа в железном концентрате. Для опытов изготавливали смесь из железного и флотационного концентратов в соотношении 15 к 4, соответственно, которую разделяли на 4 части и засыпали в 4 тигля. тигли поочередно помещали в печь Таманна и разогревали до требуемой температуры в интервале 1350–1550 °С и выдерживали при заданной температуре в течении 30 мин. После чего тигель охлаждали внутри вместе с печью. На рис. 1 представлены продукты восстановительных плавков.

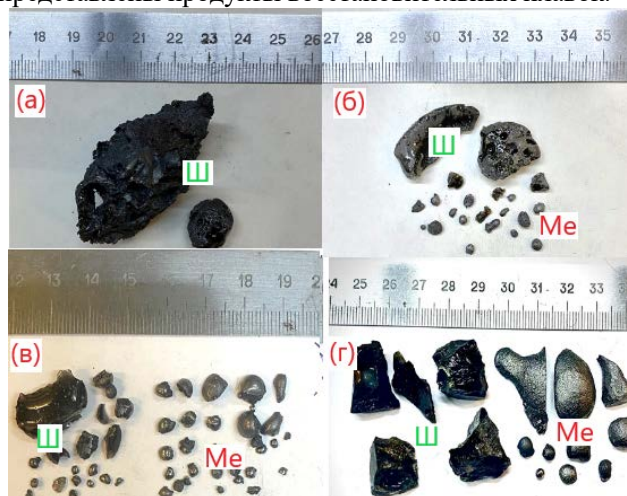


Рис. 1 Фотографии продуктов восстановительных плавков

(а -1300°С; б -1400 °С; в -1500 °С; г -1550 °С)

Как видно из рис. 1 с увеличением температуры растет степень разделения металла и шлака. В образце, выплавленном при температуре 1300 °С, частицы сплава на основе железа не были обнаружены в виде отдельных кусков или слитка, а присутствовали в виде мелких крупиц в частично расплавленном шлаке. С увеличением температуры выдержки до 1400 °С наблюдали образование частиц железного сплава размерами 2-4 мм, при температуре 1500 °С размеры частиц увеличились до 7-8 мм, а с повышением температуры до 1550 °С образовались легко разделяемые фазы металла и шлака. В таблице 2 представлены химические составы полученных сплавов.

Таблица 2. Химический состав сплавов, %

Температура, °С	Элемент, %		
	Si	Mn	P
1300	1,47	0,1	0,25
1400	6,73	0,37	0,27
1450	7,51	0,6	0,28
1550	12,22	0,79	0,31

Из таблицы 2 можно сделать вывод, что полученный металл представляет собой сплав на основе железа с достаточно высоким содержанием кремния и фосфора. Содержание кремния, фосфора и

марганца в нем увеличивается с ростом температуры выдержки. Полученный при температуре 1300°С сплав соответствует по составу литейному чугуноу марки Л15 по ГОСТ 4832–95. Сплавы полученные при более высоких температурах представляют собой низкокремнистый ферросилиций, однако содержание кремния по ГОСТ 1415–93 соответствует марке FeSi10 только для сплава полученного при температуре 1550 °С, при этом содержание фосфора в нем превышает требуемое по ГОСТ. На рис. 2 представлена зависимость содержания железа в шлаках от температуры.

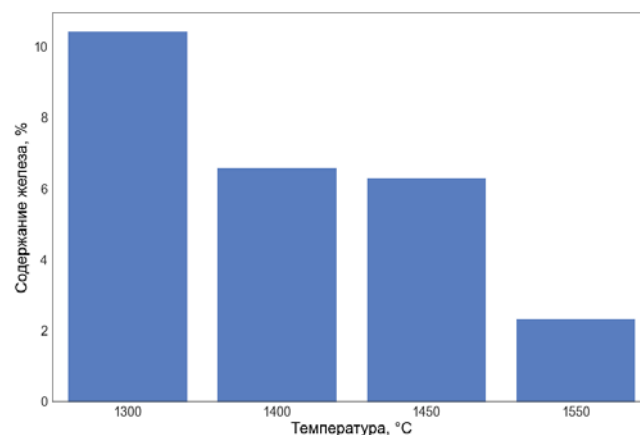


Рис. 2 Влияние температуры на содержание железа в шлаках, %

Из рис. 2 следует, что при увеличении температуры содержание железа в шлаке падает, так как его основное количество извлекается в металлическую фазу. Минимальное содержание железа было получено в шлаке при 1550°С и составило 2,33%, также при этой температуре обнаружено наибольшее содержание кремния в металле (см. таблицу 2), поэтому такой шлак использовали для дальнейших исследований.

Химический состав шлака полученного при 1550 °С составил, %масс: 22,5  $Al_2O_3$ ; 3,78  $CaO$ ; 0,11  $Cr_2O_3$ ; 2,33  $Fe$ ; 1,41  $K_2O$ ; 4,70  $MgO$ ; 2,25  $MnO$ ; 0,63  $Na_2O$ ; 0,047  $P_2O_5$ ; 0,055  $S$ ; 53  $SiO_2$ ; 0,94  $TiO_2$ ;  $\leq 0,07 V_2O_5$ . В шлаке содержится более 22%  $Al_2O_3$ , поэтому он представляет интерес для извлечения алюминия гидрометаллургическими методами. На рис. 3 представлена дифрактограмма шлака, полученная на рентгенофазовом дифрактометре ARL X'TRA.

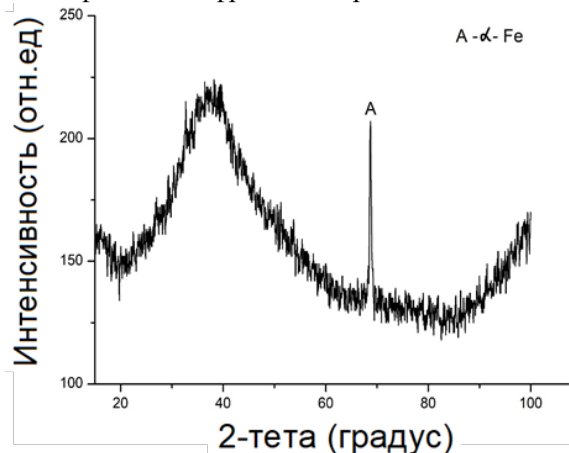


Рис. 3 Дифрактограмма шлака полученного при 1550°С



Из представленной дифрактограммы можно сделать вывод, что шлак не имеет кристаллической структуры, а в застывшем стекле обнаружены небольшие корольки железа.

Эксперименты по выщелачиванию алюминия из полученного шлака проводили в лабораторном автоклаве Shanghai Jieang Instrument P2004 (Китай). Образец шлака в количестве 1 г и растворитель загружали в тefлоновый стакан, помещали его в сосуд объемом 25 мл из нержавеющей стали, и загружали в автоклав. Для выщелачивания использовали соляную кислоту с концентрацией 20% при Т:Ж 1:11. Выщелачивание проводили при температуре в диапазоне 110–210 °С, скорости перемешивания 350 об/мин и продолжительности 60 мин. На рис. 4 представлена зависимость степени извлечения алюминия в раствор от температуры

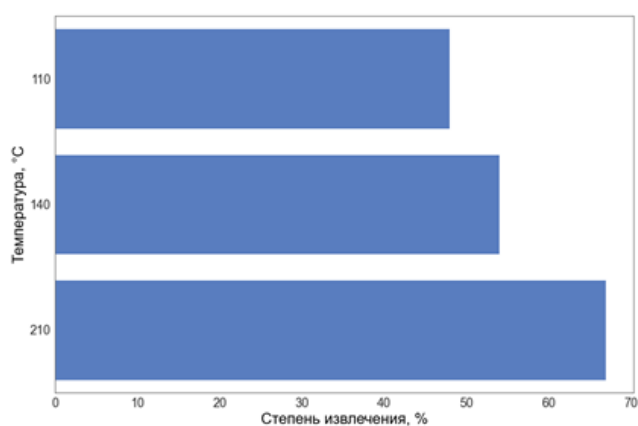


Рис. 4 Влияние температуры на степень извлечения алюминия, %

Как видно из представленного рисунка максимальная степень извлечения алюминия, достигаемая при температуре 210 °С, составила 67%.

### Заключение

Проведенные исследования показали, что продукты обогащения зол тепловых электростанций могут быть использованы для получения чугуна или ферросилиция методом восстановительной плавки. При этом отсутствует необходимость дополнительного введения углерода, так как он уже содержится в флотационном концентрате. Последующее выщелачивание полученного шлака соляной кислотой при повышенных температурах позволяет дополнительно извлекать в раствор алюминий, который может быть использован для получения алюмохлоридных коагулянтов или глинозема. Реализация предложенной технологии в промышленных условиях позволит сократить вред наносимый золотвалами окружающей среде и получить дополнительный сырьевой источник алюминия, железа и углерода.

*Работа выполнена по государственному заданию  
№ 075-00715-22-00*

### Список литературы

1. Зиновеев Д. и др. Магнетитовый концентрат из золы Каширской ГРЭС - сырьевой ресурс для производства металлопродукции методом восстановительной плавки // Новые материалы и перспективные технологии. Москва, 2020. Р. 402–409.

УДК 338.51

Аверина Ю.М., Свистун М.С.

## АНАЛИЗ КЛЮЧЕВЫХ ЭКОНОМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ РОСТА ЦЕН НА НЕФТЬ В 2023 ГОДУ

Свистун Мария Сергеевна – магистрант 1-го года обучения кафедры логистики и экономической информатики; svistun.mary@gmail.com.

Аверина Юлия Михайловна – кандидат технических наук, исполняющая обязанности заведующей кафедры логистики и экономической информатики; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

*В работе проведен анализ рынка нефти и сделан прогноз на 2022-2023 год. Для этого были изучены тенденции цен на продажу нефти в России, начиная с февраля 2022 года, а также материалы по истории ценообразования нефти. С помощью этих данных были сформированы ключевые факторы роста цен на нефть в 2022-2023 год.*

*Ключевые слова: Нефть, ценообразование, экономический анализ, нефтяная промышленность.*

### ANALYSIS OF KEY ECONOMIC FACTORS OF OIL PRICE GROWTH IN 2023

Averina Yu.M., Svistun M.S.

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

*In the work analyzes the oil market and makes a forecast for 2022-2023. To do this, the trends in oil sales prices in Russia, starting from February 2022, as well as materials on the history of oil pricing were studied. With the help of these data, the key factors of oil price growth in 2022-2023 were formed.*

*Keywords: Oil, pricing, economic analysis, oil industry.*

#### Введение

В основе развития нашей цивилизации лежит рост потребления энергии. Нефть является основой энергетического баланса мира, поэтому неудивительно, что она считается важнейшим сырьевым товаром. Торговля нефтью охватывает все уголки мира, а биржевой нефтяной рынок можно считать наиболее крупным и развитым [1].

Процесс ценообразования на отечественном нефтегазовом рынке – сложное явление, находящееся под влиянием множества факторов, как рыночного, так и нерыночного характера [2]. Его изучение особенно значимо в силу того, что в экономике нашей страны, несмотря на многочисленные предпринимавшиеся усилия, в настоящий момент так и не произошёл качественный переход от ресурсоориентированного типа хозяйствования и наполняемость бюджета страны во многом определяется именно динамикой средних мировых цен на нефть.

#### Факторы, влияющие на формирование стоимости нефти

Факторы, влияющие на формирование стоимости нефти на мировом рынке, можно разделить на две группы: фундаментальные факторы и факторы кратковременного характера [3].

К фундаментальным факторам влияния относятся предложение и спрос на нефть на рынке, динамика издержек добычи и транспортировки, обеспеченность запасами и мощностями. Согласно экономической теории именно эти факторы должны влиять на процесс ценообразования сырья в наибольшей степени.

Однако в современных реалиях мы видим, что зачастую факторы кратковременного характера влияют в большей степени, чем фундаментальные [4]. Например, природные катастрофы, политическая нестабильность в мире, военные конфликты в регионах, где имеются значительные запасы сырья или ведется масштабная его добыча.

Ввиду становления и развития фьючерсного рынка нефти можно выделить такие факторы, как спекулятивные операции на срочном рынке по нефтяным фьючерсам, конкуренция со стороны природного газа и альтернативных источников энергии, научно-технический прогресс, позволяющий добывать нефть со сравнительно низкими издержками из сланцев, битуминозных песков и из залежей тяжёлой нефти.

Сегодня при прогнозировании цен на нефть необходимо учитывать движение рынков капитала, курс валют. В условиях глобализации невозможно выделить какой-либо конкретный фактор, влияющий на цену, так как идет комплексное влияние множества факторов, то есть цена реагирует на все, что изменяет баланс спроса и предложения на рынке.

Цена физической нефти зависит от биржевых котировок фьючерсов, на стоимость которых влияет комплекс факторов таких, как [5]:

- изменения спот цены товара;
- наличие данного товара на складе;
- издержки хранения товара на складе;
- время, которое осталось до исполнения фьючерсного контракта;
- безрисковая процентная ставка.

Так фьючерс, имеющий более долгий срок до окончания контракта, стоит дороже аналогичного

фьючерса с меньшим сроком. Это объясняется тем, что инвестор, покупая фьючерс с приближающимся сроком исполнения вкладывает деньги на меньший срок, и большой срок до исполнения фьючерсного контракта подразумевает больший уровень риска.

Также на цену нефти влияют решения стран ОПЕК, которые периодически повышают либо понижают объем квот на добычу нефти. Так, увеличение добычи приводит к росту предложения, следовательно, цена снижается, и наоборот, при уменьшении добычи – цена растет. Экономические кризисы не проходят мимо: обычно снижается уровень спроса на энергоресурсы, и снижается уровень цен [6].

Несомненно, на стоимость черного золота влияет множество факторов. На фундаментальные факторы влияют факторы кратковременного характера, что явилось результатом развития фьючерсного рынка нефти и перехода нефти от сырьевого товара к финансовому инструменту, доступ к которому открыт для любого трейдера.

Важнейшим элементом в основе ценообразования на нефть является биржевая торговля на спотовых и срочных рынках, где сегодня ведущие позиции занимают WTI и Brent. Многие специалисты придерживаются мнения, что на формирование цены нефти на спотовом рынке влияют в значительной степени спекулятивные операции на фьючерсном рынке.

Таким образом, современная цена нефти — это результат нового механизма ценообразования, отражающего результаты глобализации. Сегодня рынок нефти отрывается от рынка физического. Цена на черное золото находится под значительным влиянием нефтяных спекулянтов.

#### **Факторы, которые повлияли на стоимости нефти в России в 2022 году**

– Операция на Украине привела к отказу ряда западных стран от российских нефти и нефтепродуктов. Из-за этих факторов уже сейчас Российская Федерация добывает примерно на 350 тыс. барр./сут. меньше, чем в феврале. При этом в декабре будет введено эмбарго Европейским Союзом на морские поставки нефти, а в феврале — на морские поставки нефтепродуктов. Также одновременно с этим может начать действовать механизм по ограничению цен на российскую нефть, хотя его детали пока неясны. Скорее всего, из-за совокупности данных факторов добыча может снизиться на 1,2 млн барр./сут. относительно настоящего уровня в 10,5 млн барр./сут.

– Альянс ОПЕК+, поставил перед собой неофициальную цель защищать уровень в \$90 за баррель, в связи с чем на последнем заседании было принято решение о сокращении добычи нефти на 2 млн барр./сут. с ноября. Учитывая, что многие страны отстают от своей квоты по добыче, реальное сокращение составит примерно 1,5 млн барр./сут., что всё равно является существенным значением для рынка. Официальной причиной сокращения квот ОПЕК+ называет опасения насчёт спроса и продажу

нефти странами международного энергетического агентства.

– Запасы нефти в странах ОЭСР (организация экономического сотрудничества и развития) находятся на минимуме с 2014 года, что делает цены особенно чувствительными к рискам перебоев поставок. Отдельно отметим, что объём нефти в стратегическом резерве США, которые больше всего стараются сдерживать рост цен на нефть с помощью высвобождения запасов, находятся на минимуме с 1985 года [7].

– Мировая нефтяная отрасль из-за последствий коронавируса [8] оказалась в состоянии недоинвестирования. Большинство компаний использовали повышенные цены для снижения долга, увеличения выплат акционерам и инвестициям в возобновляемые источники энергии. На фоне этого в мире сейчас практически нет возможностей для повышения роста добычи в краткосрочной перспективе.

#### **Текущая ситуация на рынке**

– Цены на нефть преимущественно держатся выше отметки \$90 за баррель. Ожидание европейского эмбарго против морских поставок российской нефти, действия ОПЕК+ и низкий уровень запасов в мире поддерживают стоимость чёрного золота. При этом ряд факторов, включая высвобождение стратегических запасов со стороны участников международного энергетического агентства, высокая вероятность рецессии в развитых странах и ужесточение политики федеральной резервной системы ограничивают рост цен. Скорее всего, в краткосрочной перспективе паритет данных факторов сохранится, и цены на нефть останутся на повышенных уровнях.

– Российские компании по добыче нефти в последнее время переживают санкционное давление. Вероятно, введение европейского эмбарго может сильно повлиять на морские поставки нефти и привести к снижению добычи в стране на 1,5 млн барр./сут. относительно текущего уровня. Несмотря на ожидаемое влияние санкций, падение акций отечественных производителей в последние недели является избыточным, и бумаги некоторых из них стали выглядеть привлекательно для покупок на фоне сохраняющихся повышенных цен на нефть, а также ожидания дивидендных выплат. В частности, привлекательно смотрятся акции «Лукойл», который может возобновить выплату дивидендов, а также «Роснефть», которая имеет высокую долю выручки на рынках Азиатско-Тихоокеанского региона, в долгосрочной перспективе сохраняет перспективы по росту добычи за счёт проекта «Восток Ойл», а также планирует придерживаться дивидендной политики.

– В последние месяцы большинство американских нефтяников достигли российских таргетов или приблизились к ним, в связи с чем поменялся взгляд на компании из секторов добычи и нефтепереработки на нейтральный. При этом сохраняется позитивный взгляд на нефтесервисный сектор, т.к. увеличение инвестиций в добычу обычно

происходит с задержкой к росту цен на нефть. Сейчас дополнительным определяющим фактором для отрасли является необходимость снижать зависимость от российской нефти и хроническое недоинвестирование в разведку и добычу на протяжении последних лет.

– На китайском рынке сохраняется умеренно позитивный взгляд на акции PetroChina и Sinopec. Обе компании из-за фокуса на нефтепереработку и особенностей ценообразования топлива в Китае меньше западных аналогов выигрывают от роста цен на нефть. При этом и PetroChina, и Sinopec в первую очередь интересны высокими дивидендами. Ожидаемая дивидендная доходность акций PetroChina в ближайшие 12 месяцев составляет 9,8%, а акций Sinopec — 11,2%.

– Из-за проблем технического и политического характера наиболее выгодные маршруты экспорта «Газпром» полностью или частично не работают, в связи с этим сложно сказать, восстановится ли объём экспорта по сравнению с текущим уровнем. На этом фоне среди газовых компаний отдается предпочтение «Новатэк», который, несмотря на санкции, продолжает реализацию своих проектов по производству сжиженного природного газа, выплачивает дивиденды, имеет хорошие шансы в случае необходимости быстро переориентироваться на рынки Азиатско-Тихоокеанского региона и выигрывает от повышенных цен на газ из-за проблем «Газпром».

#### Список литературы

1. Цветаев Ю. Система ценообразования на нефть: от "нефтяных шоков" 1970-х - 1980-х годов до текущего энергетического кризиса // ЭП. 2022. №6 (172).
2. Астахова В.Ю., Шафиев Р.М. Ценообразование на российском нефтегазовом рынке. динамика средних мировых цен на нефть // Сборник статей Международной научно-практической конференции, 15 апреля 2022 г.
3. Осипова Д.В. Факторы ценообразования на мировом рынке нефти // Скиф. 2020. №10 (50).
4. Гаранина Ольга Леонидовна Актуальные вопросы биржевого ценообразования на нефть // Российский внешнеэкономический вестник. 2016. №4.
5. Азарова Антанина Ивановна Влияние факторов развития нефтяной отрасли на ценообразование нефти // ПУФ. 2012. №1 (5).
6. Авдеева Лариса Алексеевна, Соловьева Ирина Анатольевна Методические подходы к ценообразованию на нефть с учетом ее качества // Вестник евразийской науки. 2017. №2 (39).
7. Новак Максим Андреевич, Козлова Елена Ивановна, Кобзий Анастасия Особенности ценообразования на мировом рынке нефти // Инновационная экономика: перспективы развития и совершенствования. 2018. №3 (29).
8. Румянцев, А. Д. Особенности ценообразования на мировом рынке нефти в современных условиях / А. Д. Румянцев // Устойчивое развитие науки и образования. – 2020. – № 3(42). – С. 12-15

УДК 66.084.6

Пентюхин Е.И., Богатов Н.А., Савина А.С., Зоткин А.П., Тихонравов А.А., Болдырев В.С.

**ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ЭФФЕКТ ИЗМЕНЕНИЯ pH ВОДЫ**

Пентюхин Егор Игоревич – лаборант кафедры физики; техник отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника» \*; [egorpenyukhin@yandex.ru](mailto:egorpenyukhin@yandex.ru).

Богатов Никита Алексеевич – старший преподаватель кафедры физики; н.с. отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника» \*;

Савина Анастасия Сергеевна, старший преподаватель кафедры физики; н.с. отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника» \*;

Зоткин Александр Павлович – лаборант кафедры физики; инженер отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника» \*;

Тихонравов Александр Алексеевич – бакалавр 2-го года обучения кафедры изотопов и водородной энергетики;

Болдырев Вениамин Станиславович - канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии МГТУ им. Н.Э.

Баумана, заведующий отделом "Инжиниринг химико-технологических систем" инжинирингового центра "Автоматика и робототехника" МГТУ им. Н.Э. Баумана\*; студент магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева.

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

\*ФГБОУ ВО «Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана», Россия, Москва, 105005, 2-ая Бауманская ул., дом 5, стр.1.

*Данная работа является продолжением изучения эффекта изменения pH воды и его устойчивости. В работе рассмотрено значение эффекта при различных частотах виброакустического поля. Экспериментальным методом расширено представление о релаксации системы. Установлено, что в узком интервале частот значительных изменений не происходит.*

*Ключевые слова: инфразвук, виброакустические воздействия, показатель кислотности, вода*

**THE FREQUENCY RESPONSE INFLUENCE ON THE PH CHANGING EFFECT OF WATER**

Pentyukhin E.I.<sup>1,2</sup>, Bogatov N.A.<sup>1,2</sup>, Savina A.S.<sup>1,2</sup>, Zotkin A.P.<sup>1,2</sup>, Tikhonravov A.A.<sup>1</sup>, Boldyrev V.S.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

*This work is a continuation of the changing the pH effect study of water and its stability. The value of the effect is reported to be at different frequencies of the vibroacoustic field. The concept of system relaxation has been extended by the experimental method. No significant changes were found to occur in a narrow frequency range.*

*Key words: infrasound, vibroacoustic effects, acidity index, water*

**Введение**

Актуальность работы объясняется как научным, так и практическим интересом. Предполагается, что в воде происходит сдвиг карбонатного равновесия, растворенный углекислый газ удаляется из системы, за счет чего и происходит повышение значения pH воды [1].

Потребность в удалении растворенного в воде углекислого газа стоит перед различными областями промышленности с целью уменьшения негативного воздействия на трубы и водопроводную арматуру предприятий из-за коррозионной активности такой воды [2]. Также данная технология может позволить значительно упростить процесс приготовления чувствительных к такой воде веществ (например, гидроксидов щелочных металлов) в лабораториях [3]. Кроме того, вода с повышенным содержанием растворенного углекислого газа негативно воздействует на цемент, следовательно, предприятия, реализующие производство данного материала, также могут быть заинтересованы в описанной технологии [4-12].

**Экспериментальная часть**

Изучение влияния низкочастотных виброакустических воздействий проводилось аналогичным с предыдущими сериями экспериментов. В качестве объекта исследования была выбрана водопроводная вода, прошедшая через систему фильтров Барьер. Устройство, которое использовали в качестве источника инфразвуковых колебаний запатентовано и представляет линейный колебательный контур с зафиксированным на нем вибропоршнем [5]. Для исследования брали 50 мл исследуемой воды, набранной в цилиндр на 100 мл. Далее вибропоршень погружали в реакционную среду так, чтобы объем воды, заключенный между нижним краем поршня и дном сосуда составлял 30 мл. Внутрь исследуемой среды подавался синусоидальный сигнал заданной частоты и амплитудой колебания поршня 2,2 см. Воздействие инфразвука на исследуемый образец производилось в течение одного часа с измерением pH каждые 10 минут. Далее еще в течение часа образец не подвергался воздействию, производилось наблюдение за релаксацией системы также через каждые 10 минут.

Измерения проводились на рН-метре рН-420, который был откалиброван по стандартным буферным растворам. Результаты измерений приведены на рис. 1-3.

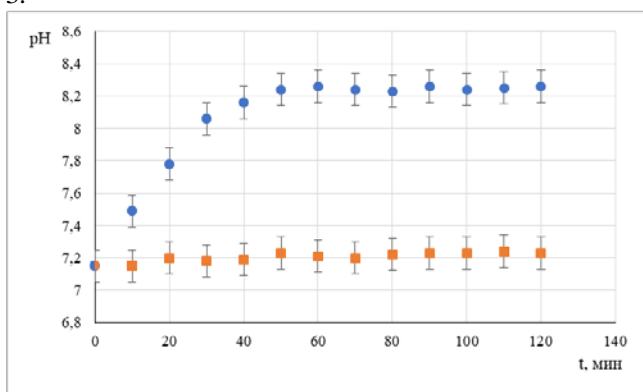


Рис. 1 Изменение pH воды от времени (частота 10 Гц)

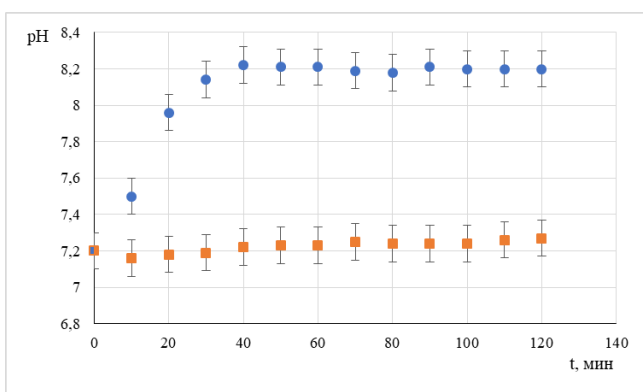


Рис. 2 Изменение pH воды от времени (частота 15 Гц)

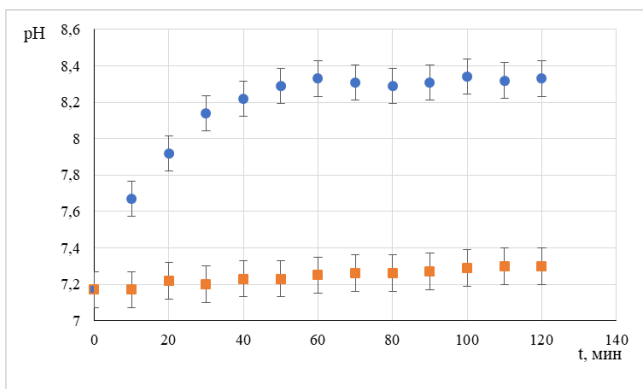


Рис. 3. Изменение pH воды от времени (частота 20 Гц)

Из представленных графиков следует, что при любом значении частоты инфразвукового воздействия изменение водородного показателя происходит одинаково, но отличается скоростью процесса. Резкое изменение показателя кислотности происходит в первые 20 минут, после 40 минут низкочастотное виброакустическое воздействие уже не вносит значительных изменений в систему.

Отдельный интерес представляет процесс релаксации. Из полученных данных можно наблюдать однотипное изменение зависимости pH от времени при любом значении частоты. Данное явление представляет отдельный интерес и требует дальнейшего и более детального рассмотрения релаксации системы.

Значение pH контрольных образцов растет линейно, хотя данный процесс почти и не заметен на данных графиках. Отметим, что значение показателя кислотности контрольных образцов доходит до значения озвученных примерно спустя 48 часов, что можно объяснить самопроизвольным процессом дегазации и установлением равновесия между водой и атмосферным воздухом по содержанию углекислого газа.

Конечно, данные, представленные в этой работе, нуждаются в глубокой проработке и расширении. Однако уже сейчас установлено, что, в целом, изменение значения частоты не вносит значительных изменений на ход релаксации и на достижение плато. Представляет интерес изучение поведения системы в первые 40 минут после начала воздействия, ведь именно в этом временном интервале происходят значительные изменения.

### Заключение

Анализ представленных данных позволяет сделать следующие выводы:

1) Наибольшее изменение показателя кислотности происходит в первые 20 минут воздействия низкочастотных виброакустических колебаний, после чего скорость изменения pH уменьшается, и значение водородного показателя меняется незначительно в небольшом диапазоне примерно к 40 минутам после начала воздействия.

2) Значение экспериментальных точек на графиках, соответствующих различным частотам представленного диапазона виброакустического воздействия, схож, что может говорить об отсутствии влияния частоты на поведение системы.

3) Релаксация системы вне зависимости от значения частоты однотипна и требует дальнейшего изучения.

### Список литературы

1. Пентюхин, Е. И. Влияние низкочастотных малоэнергетических воздействий на pH водной реакционной среды / Е. И. Пентюхин, Н. А. Богатов // Физическое образование в ВУЗах. – 2021. – Т. 27. – № S4. – С. 27-30. – DOI 10.54965/16093143\_2021\_27\_S4\_27. – EDN VEMXYO.
2. Выбойщик, М.А. Углекислотная коррозия нефтепромысловых труб в средах, насыщенных H<sub>2</sub>S и Cl / М.А. Выбойщик, А.О. Зырянов, И.В. Грузков, А.В. Федотова // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2019. - № 2. – С. 6-17. <https://doi.org/10.18323/2073-5073-2019-2-6-17>
3. ГОСТ 4517-87. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе (2008) // Межгосударственный стандарт. Москва: Стандартинформ.
4. Молодин, В.В. Влияние карбонизации бетонных поверхностей на их сцепление со свежесуспенженным бетоном / В.В. Молодин, А.Е. Ануфриева, С.Н. Леонович // Наука и техника. – 2021. – Т. 20. - № 4. – С. 320-328.

5. Патент на полезную модель № 213619 U1 Российская Федерация, МПК В01J 19/08, В06В 3/00. Устройство для акустической интенсификации физико-химических процессов в жидких растворах : № 2022111486 : заявл. 27.04.2022 : опубл. 19.09.2022 / Н. А. Богатов, В. С. Болдырев, А. С. Савина [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана. – EDN ILSVRN.
6. Болдырев В.С. Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры. Дис. ... канд. техн. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013.
7. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоидин и амилопектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады Академии наук. 2012. Т. 446. № 4. С. 466.
8. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Синкевич В.В. Звукохимические превращения хелатных и клатратных структур в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады Академии наук. 2015. Т. 462. № 4. С. 426.
9. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев Л.Н. Ингибирование окислительно-восстановительной реакции в поле низкочастотных воздействий // Доклады Академии наук. 2019. Т. 487. № 3. С. 275-278.
10. Богомолов Б.Б., Болдырев В.С., Зубарев А.М., Мешалкин В.П. Интеллектуальный логико-информационный алгоритм выбора энергоресурсоэффективной химической технологии // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 5. С. 483-492.
11. Болдырев В.С., Кузнецов С.В., Меньшиков В.В. Инновационное развитие малотоннажных научно-производственных предприятий лакокрасочной отрасли. М., Пэинт-Медиа, 2021. 184 с.
12. Болдырев В.С., Синкевич В.В., Поварнина К.В. Звукохимическая реакция гидролиза иода // Молодежный научно-технический вестник. 2013. № 2. С. 25.

УДК 66.084.6

Савина А.С., Пентюхин Е.И., Богатов Н.А., Зоткин А.П., Тихонравов А.А., Болдырев В.С.

**ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(II) В ПОЛЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВИБРОАКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ**Савина Анастасия Сергеевна – старший преподаватель кафедры физики; н.с. отдела Инжиниринг химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»\*; [savina.a.s@muctr.ru](mailto:savina.a.s@muctr.ru);

Пентюхин Егор Игоревич – лаборант кафедры физики; техник отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»\*;

Богатов Никита Алексеевич – старший преподаватель кафедры физики; н.с. отдела Инжиниринг химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»\*;

Зоткин Александр Павлович – лаборант кафедры физики; инженер отдела Инжиниринг химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»\*;

Тихонравов Александр Алексеевич – бакалавр 2-го года обучения кафедры изотопов и водородной энергетики;

Болдырев Вениамин Станиславович – студент магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; к.т.н., доцент, доцент кафедры химии, заведующий отделом Инжиниринг химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»\*;

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

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

\*ФГБОУ ВО «Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана»,

Россия, Москва, 105005, 2-ая Бауманская ул., дом 5, стр.1.

*В представленной работе рассмотрен процесс окисления ионов железа (II) под действием низкочастотных виброакустических воздействий, приведена сравнительная характеристика с процессом окисления с помощью аэрации (барботажа). Установлено, что исследуемый способ демонстрирует схожие с барботажем результаты, но, в свою очередь, является менее энергозатратным. Метод является перспективным способом подготовки и очистки воды, а также может применяться в процессах подготовки поверхностей к нанесению лакокрасочным покрытий.*

*Ключевые слова: инфразвук, виброакустические воздействия, окисление железа, водоподготовка*

**IRON(II) OXIDATION IN THE LOW-FREQUENCY VIBRO-ACOUSTIC INFLUENCES FIELD**Savina A.S.<sup>1,2</sup>, Pentyukhin E.I.<sup>1,2</sup>, Bogatov N.A.<sup>1,2</sup>, Zotkin A.P.<sup>1,2</sup>, Tikhonravov A.A.<sup>1</sup>, Boldyrev V.S.<sup>1,2</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup> Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

*The process of iron (II) ions oxidation under the low-frequency vibroacoustic effects action is considered, a comparative characteristic of the process with oxidation by aeration (bubbling) is given. The proposed method demonstrates is established to result similar to bubbling, but, in turn, is more energy-efficient. The presented method is a promising way to prepare and purify water, and can be also used in the surfaces preparation before applying paint and varnish coatings.*

*Key words: infrasound, vibroacoustic effects, iron oxidation, water treatment*

**Введение**

Проблема качества грунтовых вод Российской Федерации остается актуальной из-за содержания железа, превышающего ПДК у около 50% общего объема вод страны. Применение вод такого качества является неприемлемым для питьевых и бытовых нужд, поэтому на настоящий момент до сих пор остро стоит вопрос предварительной очистки грунтовых вод [1]. Помимо вреда здоровью человека, вода с повышенным содержанием железа способна приводить к преждевременной порче технологического оборудования, значительно уменьшая его срок службы, а также может служить питательной средой для скорейшего развития микроорганизмов в отложениях сантехнического оборудования [2].

На сегодняшний день известны несколько методов очистки воды от железа, в том числе, реагентные

методы, метод каталитического окисления, метод ионного обмена, мембранные методы и биологические (на основе применения микроорганизмов) [3]. Каждый из перечисленных методов обладает своими недостатками, например, высокой стоимостью, побочным образованием токсичных соединений, проблемами утилизации промывных вод, сложностью технологии реализации, общей ограниченностью применения метода и др. [3, 4]

Аэрационные методы представляются одними из самых экономически выгодных и простых методов очистки воды от двухвалентного железа. В процессе насыщения воды кислородом, происходит окисление ионов  $Fe^{2+}$  с последующим переходом в  $Fe^{3+}$ . Последние, в свою очередь, образуют нерастворимые соединения, таким образом, от соединений  $Fe^{3+}$  проще избавиться на этапе фильтрации [3, 4].



**Экспериментальная часть**

В качестве метода определения двухвалентного железа в растворе был выбран метод перманганатометрии из-за способности перманганата калия окислять ионы  $Fe^{2+}$  и количественно отражать их содержание в растворе, что может отражать изменения, происходящие в системе.

Ввиду большого количества примесей в перманганате калия, невозможно получить раствор точно известной концентрации путем растворения сухого вещества в объеме воды. Для приготовления раствора, заданной концентрации, воспользовались методом стандартизации по щавелевой кислоте. Щавелевая кислота была перекристаллизована с целью очищения от примесей, далее был приготовлен 0,05н раствор кислоты, по которому оттитровывали заранее полученный раствор перманганата калия. По результатам титрования в присутствии 2н  $H_2SO_4$  концентрация перманганата калия составила 0,05263 моль·экв/л.

Для исследования брали навеску 7-водного кристаллогидрата сульфата железа (II) массой 1,4 г и растворяли в 250 мл дистиллированной воды. Полученный раствор отфильтровывали и отбирали 3 пробы по 50 мл в мерные цилиндры, рассчитанные на 100 мл. По оставшемуся исходному раствору путем титрования определяли начальную концентрацию железа. Все цилиндры имели одинаковые линейные размеры для обеспечения одинаковой площади контакта с воздухом. Первая проба служила в качестве контрольного образца и не подвергалась дополнительному внешнему воздействию и изолирована от возможных источников виброакустического воздействия. Второй цилиндр фиксировался на столе, на дно сосуда погружали форсунку, подведенную от воздушного компрессора, который подключали к сети и производили барботаж в

течение 20 минут. Третий образец подвергался низкочастотному виброакустическому воздействию. В качестве источника инфразвуковых колебаний применялось ранее запатентованное устройство [5], представляющее собой линейный колебательный контур с зафиксированным на нем вибропоршнем. Вибропоршень погружали в реакционную среду так, чтобы объем воды, заключенный между нижним краем поршня и дном сосуда составлял 40 мл. Такая величина погружения поршня обеспечивает наилучший массообмен на границе раздела сред жидкость-газ [6-11]. Внутри исследуемой среды подавалось воздействие частотой 15 Гц и амплитудой колебания вибропоршня 2,2 см.

По завершению эксперимента аликвотная часть объемом 10 мл каждого из образцов оттитровывалась стандартизированным раствором перманганата калия в кислой среде. Результаты титрования приведены в таблице 1.

По представленным результатам проведенного титрования для каждого случая была рассчитана масса железа(II):

$$m(Fe^{2+}) = \frac{(V \cdot C_n)_{KMnO_4} \cdot M_3(Fe^{2+})}{1000} \cdot \frac{V_n}{V_a} \text{ (г)}$$

где,  $V$  – объем  $KMnO_4$ , пошедший на титрование пробы,

$C_n$  – нормальная концентрация  $KMnO_4$ ,

$M_3(Fe^{2+})$  – эквивалентная молярная масса железа(II),

$V_a$  – объем аликвотной части,

$V_n$  – объем пробы в мерном цилиндре.

Результаты расчетов для каждого эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 1. Результаты титрования экспериментальных образцов

№ опыта	$V_{KMnO_4}$ , ушедший на титрование 10 мл р-ра, мл			
	начальный	контрольный образец	барботаж	инфразвуковое воздействие
1	3,50	3,50	3,40	3,40
2	3,60	3,60	3,45	3,50
3	3,60	3,60	3,50	3,50

Таблица 2. Расчет массы  $Fe^{2+}$  в образцах после проведения экспериментов

№ опыта	$m(Fe^{2+}) \cdot 10^3$ , г			
	начальный	контрольный образец	Барботаж	инфразвуковое воздействие
1	51,44	51,44	49,97	49,97
2	52,91	52,91	50,70	51,44
3	52,91	52,91	51,44	51,44

Из представленных результатов следует, что в системе под действием низкочастотного воздействия происходит изменение содержания железа, схожие с процессом окисления с помощью аэрации (барботаж), что формирует фундаментальную возможность применения низкочастотных виброакустических воздействий инфразвукового и начала звукового диапазонов в качестве альтернативы барботажу с целью экономической и энергетической выгоды.

### Заключение

На основании вышеизложенного, несмотря на то, что представленные результаты являются первичными и нуждаются в дальнейшем масштабировании, можно сделать вывод, что низкочастотные виброакустические воздействия способствуют окислению ионов  $Fe^{2+}$  и демонстрируют результаты, сопоставимые с барботажем. Предполагается дальнейшее исследование поведения реакционной среды под действием низкочастотных колебаний и сравнительный анализ с барботажем в случае увеличения объемов проб и варьирования содержания ионов  $Fe^{2+}$  в образцах. Описанная методика может рекомендовать себя в качестве энерго- и ресурсосберегающей технологии очистки воды от железа по сравнению с барботажем.

### Список литературы

1. Вредные вещества в промышленности, т. III. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Под ред. Н.В. Лазарева – Л., Химия, 1977. – 618с.
2. Быстрых В. В. Гигиеническая оценка влияния питьевой воды на здоровье населения // Гигиена и санитария. – 2001. – № 2. – С.20–22.
3. Аверина Ю.М., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Меньшиков В.В. Исследование скорости окисления ионов  $Fe^{2+}$  в воде при барботировании воздуха // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 1. С. 79-82.
4. Аверина Ю. М., Моисеева Н. А., Ветрова М. А. Зависимость скорости процесса окисления ионов железа (II) в природной воде при её аэрации // Успехи в химии и химической технологии. — 2019. — Т. 33, № 3. — С. 10–12.
5. Патент на полезную модель № 213619 U1 Российская Федерация, МПК В01J 19/08, В06В 3/00. Устройство для акустической интенсификации физико-химических процессов в жидких растворах : № 2022111486 : заявл. 27.04.2022 : опубл. 19.09.2022 / Н. А. Богатов, В. С. Болдырев, А. С. Савина [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана. – EDN ILSVRN.
6. Зоткин, А. П. Интенсификация массообменного процесса в системе "газ-жидкость" при помощи инфразвукового воздействия / А. П. Зоткин, Н. А. Богатов // Физическое образование в ВУЗах. – 2021. – Т. 27. – № S4. – С. 51-54. – DOI 10.54965/16093143\_2021\_27\_S4\_51. – EDN IYBEIU.
7. Болдырев В.С. Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры. Дис. ... канд. техн. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013.
8. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоидин и амилопектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады Академии наук. 2012. Т. 446. № 4. С. 466.
9. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев А.Л. Особенности окислительно-восстановительного процесса в поле низкочастотного воздействия // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2020. № 1. С. 80-92.
10. Богатов Н.А., Меньшиков В.В., Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Савина А.С., Зоткин А.П. Влияние колебательных параметров низкочастотных малоэнергетических воздействий на кинетику деколоризации тиазинового красителя // Лакокрасочные материалы и их применение. 2021. № 7-8. С. 51-55.
11. Болдырев В.С., Кузнецов С.В., Меньшиков В.В. Инновационное развитие малотоннажных научно-производственных предприятий лакокрасочной отрасли. М., Пэинт-Медиа, 2021. 184 с.

УДК 66.084.6

Богатов Н. А., Зоткин А. П., Пентюхин Е. И., Савина А. С., Халаджан Е. А., Болдырев В.С.

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВИБРОАКУСТИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЙОДИНОЛА

Богатов Никита Алексеевич – старший преподаватель кафедры физики; н.с. отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»\*; [bogatov.n.a@muctr.ru](mailto:bogatov.n.a@muctr.ru).

Зоткин Александр Павлович – лаборант кафедры физики; инженер отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»\*;

Пентюхин Егор Игоревич – лаборант кафедры физики; техник отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»\*;

Савина Анастасия Сергеевна, старший преподаватель кафедры физики; н.с. отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»\*;

Халаджан Евгения Арменовна – инженер отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»\*;

Болдырев Вениамин Станиславович - канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана, заведующий отделом "Инжиниринг химико-технологических систем" инжинирингового центра "Автоматика и робототехника" МГТУ им. Н.Э. Баумана\*; студент магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева.

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

\*ФГБОУ ВО «Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана»,  
Россия, Москва, 105005, 2-ая Бауманская ул., дом 5, стр.1.

*В статье представлены результаты исследования влияния малоэнергетических виброакустических воздействий на антибактериальные свойства медицинского препарата «Йодинол». Установлено, что под действием низкочастотных акустических колебаний препарат «Йодинол» теряет свои бактерицидные свойства в отношении некоторых штаммов микроорганизмов.*

*Ключевые слова: инфразвук, виброакустические воздействия, сонохимия, антибактериальные свойства*

## THE LOW-FREQUENCY VIBROACOUSTIC EFFECTS INFLUENCE ON THE IODINOL ANTIBACTERIAL PROPERTIES

Bogatov N.A.<sup>1,2</sup>, Zotkin A.P.<sup>1,2</sup>, Pentyukhin E.I.<sup>1,2</sup>, Savina A.S.<sup>1,2</sup>, Khaladzhani E.A.<sup>2</sup>, Boldyrev V.S.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

*The article presents the study results of the of low-energy vibroacoustic effects influence on the medical preparation "Iodinol" antibacterial properties. "Iodinol" has been founded to lose its bactericidal properties against certain strains of microorganisms under the influence of low-frequency acoustic vibrations.*

*Key words: infrasound, vibroacoustic effects, antibacterial properties, iodinol, sonochemistry*

### Введение

В последние несколько лет значительно увеличились объемы производства и потребления различных дезинфицирующих и антибактериальных средств. Лекарственные средства на сегодняшний день используются не только в медицине и ветеринарии, но и в других областях, таких, например, как сельскохозяйственные производства. Тем временем, концентрация различных бактерицидных средств в составе стоков фармацевтических производств на сегодняшний день может достигать до десятков мкг/л. Кроме того, отсутствие строгого контроля за утилизацией непригодных для использования лекарственных препаратов приводит к поступлению в канализационные городские системы дополнительных количеств фармполлютантов. При этом, попадая в сточные воды, фармакологические препараты несут значительную опасность окружающей среде, поскольку могут оказывать влияние на состояние и жизнедеятельность различных водных биоценозов,

благодаря ярко выраженным антимикробным свойствам [1].

В настоящее время известно применение различных видов внешнего физического воздействия для решения вопросов очистки сточных вод от различных загрязняющих веществ. Также известны работы [2-12] по исследованию возможности использования низкочастотных акустических колебаний для инициации и интенсификации ряда химических процессов, приводящих, в том числе, и к изменению состояния различных биологически активных систем. Однако на данный момент остается мало изученным то, каким изменениям при этом в поле низкочастотных колебаний подвергаются бактерицидные свойства подобных систем. Между тем, низкочастотное виброакустическое воздействие является нередким фактором природной и производственной среды, присутствующим практически на любом объекте производства, в том числе, и фармакологического. Таким образом, дальнейшее изучение особенностей

влияния виброакустических воздействий низких частот на биоактивные вещества, в частности, на их антисептические свойства представляет интерес, поскольку может помочь в решении задач, связанных с очисткой сточных вод от фармакологических препаратов.

Для данной работы в качестве модельной структуры был выбран биохимически активный препарат «Йодинол», представляющий собой клатратное соединение йода и поливинилового спирта с характерным запахом, и обладающий тёмно-синей окраской, что делает удобным применение фотометрических методов для его качественного и количественного анализа. Данный препарат, благодаря ярко выраженной бактерицидной активности по отношению как к грамположительным, так и грамотрицательным бактериям, используется как антисептическое средство. Наибольшая чувствительность к йодинолу характерна для кишечной палочки и представителей рода *Streptococcus*. Кроме того, йодинол способен ингибировать рост патогенных грибов и дрожжей. Йодинол также обладает значительным преимуществом перед другими антисептическими средствами, заключающимся в более щадящем воздействии на ткани высших организмов. За счет находящегося в составе соединения поливинилового спирта происходит замедление выделения йода, что способствует снижению общетоксического и местного раздражающего действия от йода, а также удлинению времени воздействия на обрабатываемые ткани животных и человека [5,6].

Йодинол применяется в лечении многих болезней, таких как ангина, хронический тонзиллит, ринит, острая и хроническая пневмония, воспалительные заболевания глаз, используется для обработки ран, язв, панарициев, химических ожогов желудочно-кишечного тракта, абсцессов, термических ожогов глаз и кожи. Также «Йодинол» применяется для лечения и профилактики острых желудочно-кишечных заболеваний сельскохозяйственных животных и птиц, при энтероколите, гастроэнтерите, диспепсии у молодняка сельскохозяйственных и домашних животных в составе комплексной терапии респираторных инфекций, гнойных форм мастита коров и др. [5,6]

### Экспериментальная часть

Оценку бактерицидных свойств исследуемого препарата проводили суспензионным методом в соответствии с Р 4.2.2643-10. Рассев был выполнен как в жидкую, так и на твердую агаризованную питательные среды МПБ. В рамках работы исследовалось действие следующих 4 образцов: 1. медицинский препарат йодинол; 2. рабочий раствор с концентрацией 0,05 мл препарата на 1 мл воды; 3. рабочий раствор, обработанный виброакустическим воздействием частотой 15 Гц в течение 20 минут; 4. рабочий раствор, обработанный виброакустическим воздействием частотой 15 Гц в течение 60 минут. Сравнение проводилось с контрольным образцом, представляющим собой посев тест-штаммов в жидкой питательной среде без добавления исследуемых

растворов. Оценку ингибирующего эффекта осуществляли визуально по наличию или отсутствию роста колоний микроорганизмов.

В качестве тест-микроорганизмов были использованы: *Staphylococcus aureus* FDA 209P, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ВКПМ – В-8243.

Наиболее чувствительны к препарату «Йодинол» оказались грамотрицательные бактерия *Escherichia coli* ATCC 25922, что соответствует литературным данным [5]. Бактерицидная активность препарата в отношении этого тест-штамма не изменилась ни при разбавлении исходного препарата, ни при воздействии на рабочий раствор низкочастотными колебаниями (рис.1).

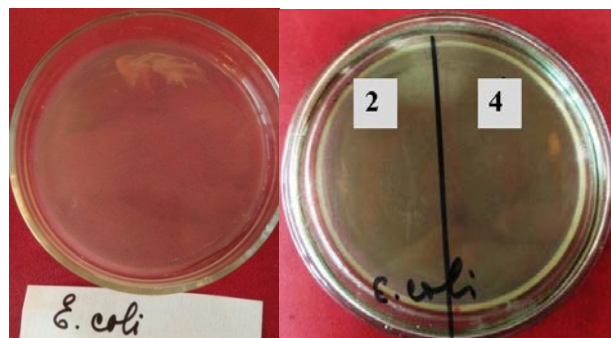


Рис.1 Рассев *Escherichia coli* из образцов №1, №2 и №4 на плотной питательной среде

В случае грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* было установлено, что обработка растворов акустическими колебаниями частотой 15 Гц как в течение 20 минут, так и в течение 60, привела к снижению бактерицидной активности препарата, в результате чего мы могли наблюдать рост отдельных колоний данного тест-штамма. При этом стоит заметить, что разбавление исходного препарата не привело к видимым изменениям (рис.2).

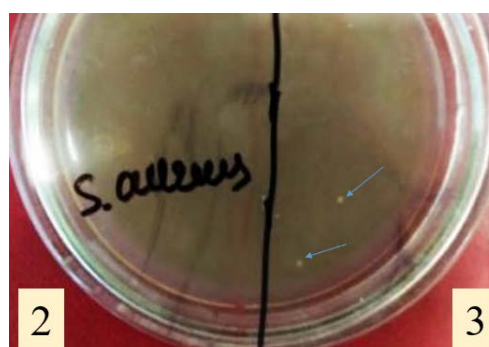


Рис.2 Рост тест-штамма *Staphylococcus aureus* на агаризованной питательной среде при 5-минутном воздействии на культуру образцов №2 и №3

По результатам экспериментов в отношении грамотрицательных бактерий *Pseudomonas aeruginosa* ВКПМ – В-8243 разбавление препарата «Йодинол» не привело к снижению бактерицидной активности. Для образца №3, доза воздействия низкочастотных колебаний на который составляла 20 минут, были

получены противоречивые результаты. Однако, при увеличении дозы обработки до 60 минут (образец №4) было отмечено снижение бактерицидного эффекта в отношении данного тест-штамма (рис.3).



Рис.3 Рассев *Pseudomonas aeruginosa* из образцов №2 и №4 на плотной питательной среде.

### Заключение

Попадание в окружающую среду лекарственных препаратов ввиду ярко выраженной биологической активности и преимущественно достаточно высокой устойчивости их химической структуры крайне нежелательно и может быть опасно. Между тем, стандартная система очистки сточных вод представляет собой многостадийный процесс, важным этапом которого являются биоочистные сооружения. Очевидно, что наличие в стоках лекарственных средств может негативно повлиять на работу микроорганизмов активного ила – главного компонента биологических систем очистки. Фармполлютанты, попадающие на биоочистные сооружения в составе сточных вод, могут влиять на видовой состав и нарушать процессы метаболизма микроорганизмов активного ила, негативно влияя на эффективность очистки и скорость прироста активного ила. Тем не менее, несмотря на негативный эффект, оказываемый фармацевтическими препаратами на представителей водных биоценозов, следует заметить, что биологическая деструкция фармацевтических препаратов является актуальной областью для дальнейших фундаментальных научных изысканий.

Поскольку в данной работе установлено, что в поле низкочастотных колебаний наблюдается снижение биологической активности антисептического препарата «Йодинол», причем, величина наблюдаемого эффекта зависит как от особенностей изучаемых микроорганизмов, так и от продолжительности оказываемого воздействия, существует перспектива использования виброакустических воздействий низких частот для предварительной обработки сточных вод перед поступлением их на стадию биологической очистки с целью увеличения эффективности и срока службы активного ила.

### Список литературы

1. Тюмина Е. А. Бажутин Г. А. Нестероидные противовоспалительные средства как разновидность эмерджентных загрязнителей // Микробиология 2020. – Т. 89. – № 152-168. – С. 152-168.
2. Маргулис М. А. Основы звукохимии – М: Высшая школа, 1984.–272 с.
3. Фадеев Г.Н., Болдырев В. С., Тверитинов В.Н., Пашкова Л.И. Клатраты йода — прототипы антидотов против акустического нелетального оружия // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Естественные науки”. – 2013. – № 1. – С. 82–883.
4. Богатов, Н. А. Исследование влияния инфразвуковых колебаний на электронный спектр поглощения йодиола / Н. А. Богатов, А. С. Савина // Труды конференции–конкурса молодых физиков. – 2019. – Т. 25, № S2. – С. 188–190.
5. Абдуллаев, О. А. Клиническая эффективность йодиола / О. А. Абдуллаев, А. В. Сергиенко, М. Н. Ивашев // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – № 3–2. – С. 47-48.
6. Препараты йода - йодиола - неизвестные страницы, известное и новые качества при его модификации / А. А. Евглевский, И. И. Михайлова, Е. П. Евглевская [и др.] // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. – 2015. – № 8. – С. 194–195.
7. Болдырев В.С. Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры. Дис. ... канд. техн. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013.
8. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоидин и амилопектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады Академии наук. 2012. Т. 446. № 4. С. 466.
9. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Синкевич В.В. Звукохимические превращения хелатных и клатратных структур в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады Академии наук. 2015. Т. 462. № 4. С. 426.
10. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев Л.Н. Ингибирование окислительно-восстановительной реакции в поле низкочастотных воздействий // Доклады Академии наук. 2019. Т. 487. № 3. С. 275-278.
11. Богомолов Б.Б., Болдырев В.С., Зубарев А.М., Мешалкин В.П. Интеллектуальный логико-информационный алгоритм выбора энергоресурсоэффективной химической технологии // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 5. С. 483-492.
12. Болдырев В.С., Кузнецов С.В., Меньшиков В.В. Инновационное развитие малотоннажных научно-производственных предприятий лакокрасочной отрасли. М., Пэйнт-Медиа, 2021. 184 с.

УДК 544.03, 66.084.6

Богатов Н. А., Зоткин А. П., Пентюхин Е. И., Савина А. С., Халаджан Е. А., Болдырев В.С.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВИБРОАКУСТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗА

Богатов Никита Алексеевич – старший преподаватель кафедры физики; н.с. отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»;

Зоткин Александр Павлович – лаборант кафедры физики; инженер отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»; [zotkin.working@gmail.com](mailto:zotkin.working@gmail.com)

Пентюхин Егор Игоревич – лаборант кафедры физики; техник отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»;

Савина Анастасия Сергеевна, старший преподаватель кафедры физики; н.с. отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»;

Халаджан Евгения Арменовна – инженер отдела Инжиниринга химико-технологических систем инжинирингового центра «Автоматика и робототехника»;

Болдырев Вениамин Станиславович - канд. техн. наук, доцент кафедры химии МГТУ им. Н.Э.

Баумана, заведующий отделом "Инжиниринг химико-технологических систем" инжинирингового центра "Автоматика и робототехника" МГТУ им. Н.Э. Баумана; студент магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева.

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

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

\*ФГБОУ ВО «Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана»,

Россия, Москва, 105005, 2-ая Бауманская ул., дом 5, стр.1.

*В статье приведены результаты проведенных исследований по изучению влияния низкочастотного вибрационного поля инфразвукового и начала звукового диапазонов на протекание в модельной системе газообмена и последующего окисления содержащихся в жидкой фазе восстановителя и лейкоформы красителя.*

*Ключевые слова: виброакустические воздействия, массообмен, поглощение газа, газообмен, звукохимия, сонохимия, краситель*

## THE PROCESS MODELING OF VIBROACOUSTIC GAS ABSORPTION

Bogatov N.A.<sup>1,2</sup>, Zotkin A.P.<sup>1,2</sup>, Pentyukhin E.I.<sup>1,2</sup>, Savina A.S.<sup>1,2</sup>, Khaladzhani E.A.<sup>2</sup>, Boldyrev V.S.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

*The article presents the studies results of the low-frequency vibration field effect of the infrasonic and the sound beginning of the ranges on the flow in the model system of gas exchange and subsequent oxidation of the reducing agent and dye leucoform contained in the liquid phase.*

**Keywords:** *vibroacoustic effects, mass transfer, gas absorption, gas exchange, sound chemistry, sonochemistry, dye*

### Введение

Различные физические поля (например, термические, электромагнитные и др.) широко применяются во многих химико-технологических процессах. Отметим, что в ряде случаев определённые виды воздействия не могут быть применены, поскольку несут деструктивный характер. Процесс массопереноса используется в очистке сточных вод, отработанных газов и сред, применяется в экстракции продуктов, очистке сырья и т.д. и оказывает влияние на физические режимы в аппарате напрямую – как на протекающий в нём процесс, так и на реальное исполнение конкретного аппарата. Известно множество различных конструкций массообменных аппаратов. Основным недостатком массообменных аппаратов является размер, особенно – высота, от которой напрямую зависит эффективность (и вообще применимость) колонны. Уменьшение высоты аппаратов без потери эффективности приводит к экономии энергии на транспорт сред и продуктов, проходящих через аппарат (электропитание насосов, компрессоров,

транспортных систем и т.д.); компактность агрегатов упрощает обслуживание и облегчает их размещение в уже существующих цеховых строениях, а для мобильных производственных систем уменьшение размеров будет являться жёсткой необходимостью.

Качественный и количественный рост химической промышленности Российской Федерации является одной из приоритетных задач обеспечения национальной безопасности страны, что отражено в распоряжении Правительства Российской Федерации от 15 декабря 2017 года №2834-р., «Дорожной карте» по развитию производства малотоннажной химии на период до 2030 года, и распоряжении Правительства РФ от 29.12.2021 N 3973-р "О внесении изменений в распоряжение Правительства РФ от 15.12.2017 N 2834-р" об утверждении прилагаемых изменений, которые вносятся в план мероприятий ("дорожную карту") по развитию производства малотоннажной химии в Российской Федерации на период до 2030 года. Поиск новых, высокотехнологичных инновационных методов интенсификации

производственных процессов – важная задача, стоящая перед отечественной наукой. Современный уровень технологического развития диктует необходимость проведения исследований на стыке различных наук, поиска нестандартных, комплексных методов решения существующих задач.

Исходя из вышесказанного, поиск новых методов интенсификации существующих промышленных процессов и их внедрение в действующую промышленную практику являются важными задачами для отечественной науки. Одним из самых логичных направлений работы является использование малоэнергетического физического воздействия, направленного на различные вещества и химические реакции. Одним из вариантов решения подобной задачи является применение низкочастотного вибрационного воздействия звукового и инфразвукового диапазонов на химические системы, в том числе, многокомпонентные [1]. Особое внимание стоит уделить колебательным характеристикам: изменению частот, типа сигнала и мощности оказываемого воздействия [2].

Целью проведенной работы является подбор компонентов для моделирования газообмена и изучение протекания газообмена, вызванного виброакустическим воздействием.

### Экспериментальная часть

Для использования красителя в качестве фермента и индикатора в системе, в которой будет проводиться поглощение кислорода из окружающей среды, краситель должен соответствовать определенным требованиям:

- Растворяться в используемом растворителе, в данной работе – в дистиллированной воде;
- В растворе окисляться кислородом и быстро восстанавливаться выбранным восстановителем;
- Иметь близкую к нулю оптическую плотность в лейко-форме;
- Переходить обратимо, количественно (или, как минимум, воспроизводимо) из цветной в лейко-форму и назад, быть устойчивым к продуктам распада восстановителя;
- Иметь низкое сродство к материалам реактора для предотвращения неконтролируемого оседания на стенках реакционного сосуда, волноводе и кюветах спектрофотометра.
- Иметь линейную или достаточно точно аппроксимируемую в линейную зависимость оптической плотности от концентрации (соблюдение закона Бера) для возможности пересчета оптической плотности непосредственно в концентрацию.

Также для удобства работы для вещества желательны: невысокий класс опасности для человеческого организма, экологическая безопасность для упрощения утилизации отходов, экономическая доступность.

Учитывая вышеизложенные требования, на роль фермента и индикатора предлагались следующие

красители: Индигокармин, Сафранин Т, Основной Тёмно-синий 2К, Основной фиолетовый К. Первые два из вышеприведенных красителей могут применяться для аналитического определения кислорода в растворах фотометрическим методом. Известна методика определения содержания растворённого кислорода в воде [3-11]. При осторожном восстановлении индигокармина в растворе образуется бледно-желтая лейко-форма красителя. При окислении лейко-формы кислородом раствор окрашивается в синий цвет, что и позволяет фотометрическим методом определить количество прореагировавшего кислорода. Определению мешают окислители, восстановители, любые окрашенные ионы и соединения в составе раствора. Максимум поглощения индигокармина находится в области 610 нм. Согласно описанной методике, чувствительность метода может достигать 0.1 мкг/л (кислорода). Кроме того, известны схожие методики для Сафранина Т, а также для ряда других красителей [3].

Для определения наибольшей пригодности для использования в моделировании процесса вибрационного поглощения кислорода воздуха красителя получены спектры поглощения водных растворов данных красителей и определены максимумы поглощения, длины волн которых для каждого красителя представлены в таблице 1.

Таблица 1. Максимумы поглощения для исследованных красителей

Краситель	Длина волны максимального поглощения, нм
Индигокармин	610
Сафранин Т	516
Основной Тёмно-синий 2К	568
Основной Фиолетовый К	568

Для дальнейшего выявления наиболее пригодного для моделирования красителя необходимо было установить характер зависимости оптической плотности от концентрации. Наиболее удобна для работы линейная зависимость: изменение оптической плотности кратно изменению концентрации окисленной формы красителя. Полученные зависимости оптической плотности от концентрации красителя приведены на рис. 1

Спектры поглощения вышеуказанных образцов обладают экстремальным характером, из чего формируется возможность определения длины волны максимального поглощения. Все выбранные красители выглядят теоретически пригодными для использования в качестве фермента и индикатора в моделировании процесса вибрационного поглощения кислорода.

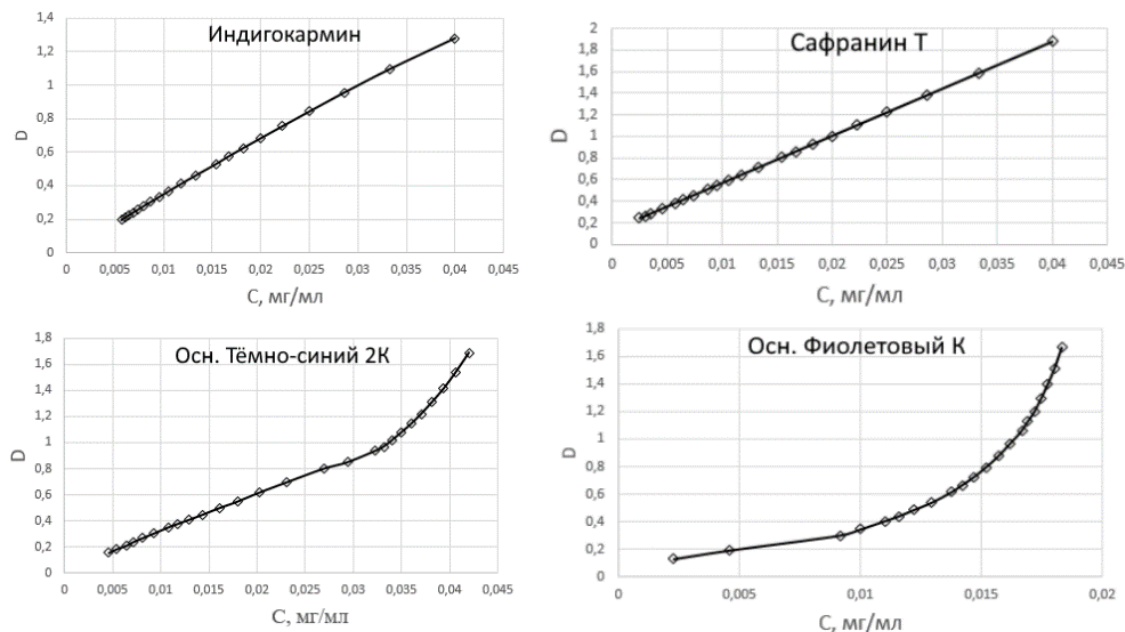


Рис. 1 Кривые зависимостей оптической плотности растворов красителей от концентрации окисленной формы красителей

Из четырёх представленных веществ наиболее подходящим выглядит Индигокармин ввиду следующих соображений. Известна методика [3] аналитического применения Индигокармина для определения кислорода в растворах. Согласно известной методике, раствор Индигокармина для анализа технологически проще раствора Сафранина Т (приготовление и использование водно-слабосернокислого раствора в сравнении с концентрированным водно-спирто-аммиачным раствором технологически проще и безопаснее для персонала). Индигокармин безопасен для человеческого организма, применяется в медицине. Кривая зависимости оптической плотности раствора Индигокармина от концентрации окисленной формы красителя имеет линейный вид, что делает возможным (и простым) пересчёт изменения оптической плотности раствора непосредственно в изменение концентрации окисленной формы красителя. Также индигокармин хорошо растворяется в воде, а полученный водный раствор практически не окрашивает реакционные сосуды и кюветы приборов.

Таким образом, для дальнейшего моделирования виброакустического поглощения кислорода принимается к использованию в качестве фермента и индикатора краситель Индигокармин.

#### Исследование влияния виброакустического воздействия на поглощение водой кислорода воздуха

В работе любого массообменного аппарата немаловажную роль играет время контакта фаз, от которого зависит глубина протекания массопереноса и, как следствие, эффективность извлечения компонента из фазы. Поэтому при моделировании процесса вибрационного поглощения газа необходимо было исследовать поведение системы при различном времени вибрационного воздействия.

В рамках данной работы время воздействия составляло 1, 3, 5, 7, 10 минут [4]. Эксперимент проводился с использованием в качестве поглощающей среды водного раствора красителя-фермента, содержащего известный избыток восстановителя для поддержания лейко-формы красителя. Объём поглощающей среды 50 мл. Параметры колебательного процесса: частота 15 Гц, амплитуда поршня-волновода 6 мм, мощность, подаваемая на колебательный контур, составляет 5 Вт. Поршень погружен в реакционный сосуд на оптимальную для всасывания газа глубину. Переменная величина в эксперименте – время вибрационного воздействия. Графические изображения оптической плотности, измеренной согласно методике, после окончания воздействия, приведены на рис. 2.

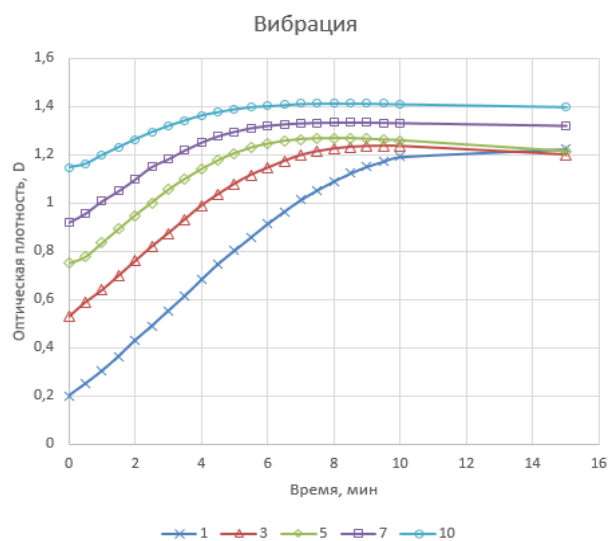


Рис. 2 Оптическая плотность раствора индигокармина после барботажки при помощи вибрационного воздействия инфразвукового реактора



**Заключение**

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. Вибрационное воздействие на границе раздела фаз «воздух» - «вода» вызывает интенсивное виброакустическое поглощение водной фазой воздуха (как минимум, кислорода воздуха, являющегося окислителем лейко-формы красителя в модельной системе). При вибрационном воздействии для реакции окисления индигокармина поглощённым кислородом воздуха наблюдается выход концентрации окисленной формы «на плато», причём с увеличением времени экспозиции повышается и концентрация окисленной формы при выходе на плато, что видно из положения кривых, соответствующих времени экспозиции в 7 и 10 минут, а также из положения группы кривых, соответствующих времени в 1, 3 и 5 минут на рис. 2.

Исходя из вышесказанного, делается вывод о перспективности дальнейших исследований в области применения вибрационных воздействий инфразвукового и начала звукового диапазонов для интенсификации массообменных виброакустических процессов в системах «жидкость» - «газ». Требуется проведение большего количества фундаментальных исследований для уточнения природы протекающих процессов, а также для разработки промышленно применимых виброакустических массообменных систем.

**Список литературы**

1. Маргулис М.А. Основы звукохимии. М.: Высшая школа, 1984. -272 с.
2. Исследование физико-химических эффектов, возникающих в низкочастотных малоэнергетических полях / Н. А. Богатов, В. С. Болдырев, А. С. Савина и др. // Успехи в химии и химической технологии. — 2021. — Т. 35, № 14. — С. 25–27.
3. Бабко, А. К. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. / А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко. — М. : "Химия", 1974. — 360 с.

4. Болдырев В. С., Кузнецов С. В., Меньшиков В. В. Инновационное развитие малотоннажных научно-производственных предприятий лакокрасочной отрасли. М. : Пэйнт-Медиа, 2021. — 184 с.

5. Pentyukhin E. I., Bogatov N. A. The influence of low-frequency low-energy exposures on the ph of an aqueous reaction medium // Физическое образование в ВУЗах. — 2021. — Vol. 27, no. S4. — P. 27–30.

6. Bogatov N. A., Savina A. S. Peculiarities of the methylene blue monomeric form redox process in the field of low-frequency exposure // AIP Conference Proceedings 2313. — Vol. 2313. — 2020.

7. Болдырев В.С. Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры. Дис. ... канд. техн. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013.

8. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоидин и амилопектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады Академии наук. 2012. Т. 446. № 4. С. 466.

9. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Синкевич В.В. Звукохимические превращения хелатных и клатратных структур в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады Академии наук. 2015. Т. 462. № 4. С. 426.

10. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев А.Л. Ингибирование окислительно-восстановительной реакции в поле низкочастотных воздействий // Доклады Академии наук. 2019. Т. 487. № 3. С. 275-278.

11. Богомолов Б.Б., Болдырев В.С., Зубарев А.М., Мешалкин В.П., Меньшиков В.В. Интеллектуальный логико-информационный алгоритм выбора энергоресурсоэффективной химической технологии // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 5. С. 483-492.

УДК 54.057

Муштаков А.Г., Бондаренко С.П., Анистратов Н.А., Муртазин Д.В.

## ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Mn-BTC

Муштаков Антон Георгиевич – аспирант кафедры физической и коллоидной химии; Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.  
Бондаренко Сергей Павлович – бакалавр 4-го года обучения кафедры физической и коллоидной химии; Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.  
Анистратов Николай Александрович – бакалавр 4-го года обучения кафедры физической и коллоидной химии; Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.  
Муртазин Данила Валерьевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры физической и коллоидной химии; Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

*В статье рассмотрены зависимости условий получения марганецсодержащие металлоорганические каркасные соединения на основе 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты сольватотермальным методом на формирование кристаллической структуры. Полученные соединения не охарактеризованы в литературе. Данные исследования лежат в основе моделирование кристаллической структуры данного МОК на основании полученных дифракционных данных.*

*Ключевые слова: Mn-BTC, синтез МОК, рентгенофазовый анализ.*

## FEATURES OF SYNTHESIS CONDITIONS FOR THE FORMATION OF Mn-BTC CRYSTAL STRUCTURE

Mushtakov A.G., Bondarenko S.P., Anistratov N.A., Murtazin D.V.  
Peoples' Friendship University of Russia,  
Russia, 117198, Moscow, st. Miklukho-Maklay, d.6.

*The article discusses the dependence of the conditions for obtaining manganese-containing organometallic framework compounds based on 1,3,5-benzenetricarboxylic acid by the solvothermal method on the formation of a crystal structure. The compounds obtained have not been characterized in the literature. These studies underlie the modeling of the crystal structure of this MOF based on the obtained diffraction data.*

*Key words: Mn-BTC, synthesis of MOFs, X-ray phase analysis.*

### Введение

В последние годы большое значение приобретает развитие химии металлоорганических каркасных структур МОК (MOF – metal organic framework). История этих соединений начинается во второй половине XX века, но именно за последние два десятилетия произошел бурный рост интереса к данным веществам [1], в результате чего сегодня насчитывается более 100 тысяч разнообразных МОК структур [2]. Такое повышенное внимание к МОК обусловлено их пористой структурой, огромным набором структур, полученных за счет комбинаций ионов металла и различных органических линкеров, а также многофункциональностью этих материалов [3, 4]. Основными областями применения МОК структур являются хранение [5], очистка [6] и разделение [7] газов, очистка жидкостей [8], создание химических сенсоров [9], катализ [10]. Например, MOF-199 подходит для фотокаталитического обесцвечивания органических красителей [11]. Кроме того, в катализе МОК находят применение в процессах окислительной этерификации (окисление бензилового спирта в присутствии метанола) [12], для окисления 1-фенилэтанола до ацетофенона [13], при окислении циклогексана до циклогексанола, циклогексанона [14], для окисления фенола с целью

синтеза пирокатехина (1,2-диоксибензол) [15] и в других важных промышленных технологиях [17-20]. Следует отметить, что МОК используются для получения пленок, которые применяются для изготовления различных устройств в оптике, для производства сенсоров, а также в области биологии [21].

Несмотря на огромное количество существующих на данный момент МОК, строение и свойства значительного количества этих соединений недостаточно изучены. Таким примером могут служить каркасы на основе переходных элементов IV периода и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты. Среди них можно отметить МОК на основе марганца и бензолтрикарбоновой кислоты (BTC). Например, Mn-BTC был использован для создания цинк-ионных аккумуляторов. Также этот материал подвергали пиролизу, в результате чего полученный  $Mn_2O_3$  в виде полых сфер имел емкость заряда 582  $mA \cdot ч/г$ , что позволяет использовать эту технологию для синтеза материалов, имеющего возможное применение в литий-ионных аккумуляторах.

В данной работе нами был исследован синтез Mn-BTC сольватотермальным методом в разных условиях с целью получения кристаллической структуры, изучения ее строения и свойств.

### Экспериментальная часть

Образцы марганецсодержащих металлоорганических каркасов на основе 1,3,5-бензолтрикарбоновой (тримезиновой) кислоты (H<sub>3</sub>BTC) были получены сольватотермальным синтезом. Реакционные смеси помещали в автоклав с тефлоновым вкладышем, который нагревали при температуре 140-150 °С в течение 12 часов.

Для синтеза первого образца навеску H<sub>3</sub>BTC массой 0,521 г растворяли в 20 мл 95 % этаноле, а навеску Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O массой 0,608 г - в 20 мл дистиллированной воды. Полученные растворы смешивали и полученную смесь перемешивали 10 минут при комнатной температуре. Затем реакционную массу помещали в автоклав, нагревали при 150 °С в течение 12 часов. После завершения синтеза автоклав охлаждали до комнатной температуры, полученный осадок отфильтровали, промыли на фильтре 3 раза дистиллированной водой и 4 раза 95 % этанолом, сушили 2 часа при температуре 115 °С. В итоге был получен целевой продукт Mn-BTC(ЕНТ) в виде порошка белого цвета, массой 0,213 г.

Для синтеза второго образца 0,510 г H<sub>3</sub>BTC и 0,293 г NaOH растворяли в 20 мл дистиллированной воды при небольшом нагревании. Навеску Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O массой 1,208 г также растворяли в 10 мл дистиллированной воды. Затем полученные растворы смешивали и перемешивали 10 минут при комнатной температуре. Полученную смесь помещали в автоклав, нагревали при температуре 140 °С в течение 12 часов. После нагревания автоклав охлаждали до комнатной температуры. Полученный осадок отфильтровали, промыли 4 раза дистиллированной водой, сушили 2 часа при температуре 95 °С. В результате получали целевой продукт Mn-BTC(НТ) в виде порошка белого цвета с массой 0,572 г.

Все полученные образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа. Исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка Cuα<sub>1</sub>. Исследуемый диапазон углов 2θ составлял 2-50°. Полученные дифрактограммы обрабатывались с помощью программного обеспечения «DifWin», «Origin Pro». Для расчета размера частиц использовали уравнение Шеррера:

$$D = \frac{k}{\beta \cos \theta} \times \lambda \quad (1)$$

где  $D$  – размер частиц,  $k$  – коэффициент формы частиц,  $\lambda$  – длина волны,  $\beta$  – ширина пика на полуширине,  $\theta$  – угол отражения.

Полученные результаты свидетельствуют, что оба образца имеют кристаллическую структуру. При этом образец Mn-BTC(ЕНТ) имеет кристаллическую и аморфную фазу, в то время как материал Mn-BTC(НТ), представлен лишь кристаллической фазой. Это говорит о том, что использование H<sub>3</sub>BTC, растворенной в NaOH в ионной форме при сольватотермальных условиях синтеза положительно сказывается на формировании кристаллической

структуры. Отражения рентгеновского излучения у двух образцов совпадают по углам 2θ. Это указывает на то, что образцы имеют одну и ту же кристаллическую структуру и относятся к одной металлоорганической каркасной структуре. Средний размер частиц для образцов Mn-BTC(ЕНТ) и Mn-BTC(НТ) составил 333, 62(2) Å и 390,43(2) Å соответственно. Дифрактограммы двух образцов приведены на рисунке 1.

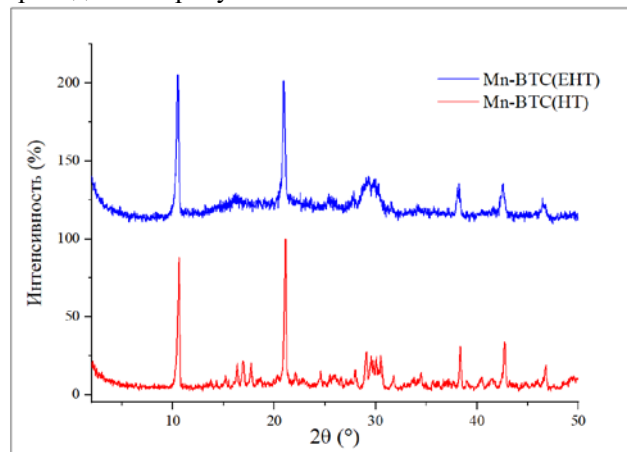


Рис. 1 Дифрактограмма образцов Mn-BTC(ЕНТ) (синяя) и Mn-BTC(НТ) (красная).

### Заключение

Были получены образцы марганецсодержащих металлоорганических каркасных соединений на основе 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты сольватотермальным методом в разных условиях. Установлено, что для наилучшего формирования кристаллической фазы необходимо использовать тримезиновую кислоту в форме тримезат-ионов, предварительно добавляя к ее раствору соответствующий водный раствор NaOH. Полученные соединения были охарактеризованы с помощью метода рентгенофазового анализа и показали идентичность анализируемой кристаллической фазы.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

### Список литературы

1. G. Ferrey (2007). Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 37 (1), 191-214. <https://doi.org/10.1039/B618320B>
2. Freund R, Zaremba O, Arnauts G, Ameloot R, Skorupskii G, Dincă M, Bavykina A, Gascon J, Ejsmont A, Goscianska J, Kalmutzki M, Lächelt U, Ploetz E, Diercks CS, Wuttke S. (2021). The Current Status of MOF and COF Applications. *Angewandte Chemie (International ed. In English)*, 60 (45), 23975-24001. doi: 10.1002/anie.202106259.
3. Kirchon A., Feng L., Drake H. F., Joseph E A., Zhou H.- C. (2018). From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. *Chemical Society Reviews*, 47 (23), 8611-8638, DOI <https://doi.org/10.1039/C8CS00688A>

4. N. Stock & Sh. Biswas. (2012). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*, 112 (2), 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
5. Li H., Li L., Lin R. – B., Zhou W., Zhang Zh., Xiang Sh., Chen B. (2019). Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: Status and challenges. *EnergyChem*, 1 (1), 39. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100006>
6. Chaemchuen S., Zhou K., Kabir N. A., Chen Y., Ke X., Van Tendeloo G., Verpoort F. (2015). Tuning metal sites of DABCO MOF for gas purification at ambient conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 201, 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.038>
7. Hiraide, S., Sakanaka, Y., Kajiro, H. et al. (2020). High-throughput gas separation by flexible metal–organic frameworks with fast gating and thermal management capabilities. *Nature Communications*, 11, 3867. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17625-3>
8. A. Nalaparaju & J. Jiang. (2021). Metal–Organic Frameworks for Liquid Phase Applications. *Advanced Science*, 8 (5), 58. <https://doi.org/10.1002/advs.202003143>
9. L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp. (2012). Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chemical Reviews*, 112 (2), 1105–1125.
10. V. Pascanu, G. G. Miera., A. K. Inge, B. M. Matute. (2019). Metal–Organic Frameworks as Catalysts for Organic Synthesis: A Critical Perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 141, 18, 7223–7234. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b00733>
11. N. M. Mahmoodi, J. Abdi. (2018). Nanoporous metal-organic framework (MOF-199): Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of Basic Blue 41. *Microchemical Journal*, 436–442, 2019.
12. W. Zhong, H. Liu, C. Bai., Sh. Liao., Y. Li. (2015). Base-Free Oxidation of Alcohols to Esters at Room Temperature and Atmospheric Conditions using Nanoscale Co-Based Catalysts. *ACS Catalysis*, 5 (3), 1850–1856, <https://doi.org/10.1021/cs502101c>
13. C. Bai, A. Li, X. Liao, H. Liu, Y. Li. (2015). Efficient and selective aerobic oxidation of alcohols catalysed by MOF-derived Co catalysts. *Green Chemistry*, 18 (4), 1061–1069. <https://doi.org/10.1039/C5GC02082D>
14. Xi Wang & Y. Li. (2016). Nanoporous Carbons Derived from MOFs as Metal-Free Catalysts for Selective Aerobic Oxidations. *Journal of Materials Chemistry A*, 12. DOI: 10.1039/x0xx00000x
15. Yu. Huang, H. Konnerht, J. – Yu Yeh, M. H. G. Precht, Ch – Yen Wen, K. C. Wu. (2019). De novo synthesis of Cr-embedded MOF-199 and derived porous CuCr2O4/CuO composites for enhanced phenol hydroxylation. *Green Chemistry*, 8, DOI: 10.1039/C8GC03348J
16. J. Long, Yi. Zhou, Yi. Li. Transfer Hydrogenation of Unsaturated Bonds in the Absence of Base Additives Catalyzed by a CobaltBased Heterogeneous Catalyst. *ChemComm*, 5. DOI: 10.1039/C4CC08946D
17. Liu, S. Cheng, J. Long, W. Zhang, X. Liu and D. Wei. (2017). MOFs-derived Co@CN Bi-functional Catalysts for Selective Transfer Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated Aldehyde without Using the Base Additives. *Mater. Chem. Front.*, DOI: 10.1039/C7QM00189D
18. J. Long, K. Shen, L. Chen and Y. Li. (2016). Multimetal-MOFs-derived Transition Metal Alloy NPs Embedded in N-doped Carbon Matrix: Highly Active Catalysts for Hydrogenation Reaction. *J. Mater. Chem. A*, DOI: 10.1039/C6TA00157B
19. A. Li, K. Shen, J. Chen, Z. Li, Y. Li. (2017). Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over MOF-derived non-noble Co-Ni@NC catalysts, *Chemical Engineering Science*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.027>
20. R. P. Ye, L. Pin, Ch. –Ch. Chen, J. – X. Yang, F. Li, X. Zhang, D. –J. Li, Y. Y. Qin, Zh. Zhou, Y. – G. Yao. (2018). Synthesis of Robust MOF-derived Cu/SiO2 Catalyst with Low Copper Loading via Sol-gel Method for the Dimethyl Oxalate Hydrogenation Reaction. *ACS Catalysis*, 8 (4), 3382–3394. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00501>
21. O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, Ch. Woll. (2011). MOF thin films: existing and future applications. *Chemical Society Review*, 40 (2), 1081–1106. DOI <https://doi.org/10.1039/C0CS00147C>

УДК 546.56:541.49

Серомлянова К.А., Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г.

## СИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО СОРБЕНТА HKUST-1 И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ, СОДЕРЖАЩЕЙ $H_2$ , $N_2$ , $O_2$ , $CO_2$

Серомлянова Ксения Андреевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры физической и коллоидной химии.; [seromlyanova@bk.ru](mailto:seromlyanova@bk.ru). Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

Маркова Екатерина Борисовна – кандидат химический наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии; [ebmarkova@gmail.com](mailto:ebmarkova@gmail.com). Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

Чередниченко Александр Генрихович – доктор химических наук; заведующий кафедрой физической и коллоидной химии; [cherednichenko-ag@rudn.ru](mailto:cherednichenko-ag@rudn.ru). Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

*В статье реализован оптимальный метод синтеза металлоорганического каркасного соединения (MOF) для получения микропористого сорбента HKUST-1, который может быть использован для разделения компонентов сложной газовой смеси. Рассмотрены особенности взаимодействия газовой смеси состава  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  с HKUST-1. Показано, что полученный сольватотермальным методом материал HKUST-1 может служить для аккумуляции углекислого газа. При использовании синтезированного материала в качестве хроматографического сорбента проведено эффективное разделение смеси  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ .*

*Ключевые слова:* ПНГ, адсорбция,  $CO_2$ , металлоорганические каркасные соединения, HKUST-1.

## SYNTHESIS OF THE METALLOORGANIC SORBENT HKUST-1 AND ITS APPLICATION FOR THE SEPARATION OF A GAS MIXTURE CONTAINING $H_2$ , $N_2$ , $O_2$ , $CO_2$

Seromlyanova K.A.<sup>1</sup>, Markova E.B.<sup>1</sup>, Cherednichenko A.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University) 6 Miklukho-Maklaya St, Moscow, 117198, Russian Federation.

*The article implements an optimal method for the synthesis of an metallorganic framework compound (MOF) to obtain a microporous sorbent HKUST-1, which can be used to separate components of a complex gas mixture. The features of the interaction of a gas mixture of the composition  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  with HKUST-1 is considered. It is shown that the HKUST-1 material obtained by the solvothermal method can serve for the accumulation of carbon dioxide. When using the synthesized material as a chromatographic sorbent, an effective separation of a mixture of  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  was carried out.*

*Key words:* APG, adsorption,  $CO_2$ , organometallic frame compounds, HKUST-1

### Введение

Углекислый газ является основным парниковым газом, который способствует глобальному потеплению на нашей планете [1]. Парижское соглашение 2015 года ставит долгосрочные задачи для решения этой проблемы, которые позволят достичь доиндустриальных уровней содержания парниковых газов в атмосфере и минимизации их выбросов уже в этом столетии [2]. Для сокращения выбросов парниковых газов требуются совместные усилия всего человеческого сообщества. Особенное внимание в этом вопросе следует уделить выбросам  $CO_2$ , которые являются главным компонентом парниковых газов. Таким образом, минимизация этих выбросов является средством достижения глобальных показателей по сокращению содержания парниковых газов в атмосфере [3]. Например, использование попутного нефтяного газа (ПНГ) вместо его сжигания на месторождениях может стать одним из решений данной проблемы [4]. Улавливание

и аккумуляция  $CO_2$  также может стабилизировать глобального изменения климата. Наиболее перспективным способ улавливания углекислого газа в настоящее время является адсорбция на твердых носителях [5]. Достаточно хорошо в настоящее время изучены процессы его адсорбции на различных пористых сорбентах, таких как активные угли, цеолиты и пористые полимеры [6].

Металлоорганические каркасные структуры (MOFs), представляющие новый класс пористых соединений, также могут обеспечить стабильное удержание углекислого газа, а также стать перспективными материалами для разделения газов [7]. Однако, этот вопрос еще недостаточно изучен. Известно, что MOF-177 обладает высокой способностью адсорбировать  $CO_2$  33,5 ммоль / г при 35 бар и температуре 293К [8], а Ni-MOF-74 для отделения  $CO_2$  от природного газа [9]. Как сказано в статье [10], при атмосферном давлении наблюдается явное преимущество наличия открытых

металлических участков для адсорбции газов, особенно для HKUST-1. Данное металлоорганическое соединение, синтезировано ионами меди и бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота.

Благодаря своему строению и свойствам, MOFs сегодня используются в качестве промышленных катализаторов [11-12], солнечных элементов [13], лекарственных носителей [14] и в медицине [15].

### Экспериментальная часть

В представленной работе была синтезирована металлоорганическая каркасная структура HKUST-1. Для этого навеску тримезиновой кислоты ( $H_3BTC$ ), которая представляет собою бензол-1,3,5-трикарбоновую кислоту, массой 1,0113 г, растворяли в 6,0 мл  $H_2O$  и 6 мл этилового спирта ( $C_2H_5OH$ ). Затем готовили раствор нитрата меди. Для этого навеску  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  массой 2,0790 г, растворяли в 6 мл  $H_2O$  и 6 мл этилового спирта. Полученные растворы реагентов смешивали между собой и перемешивали на магнитной мешалке при температуре  $25^\circ C$  в течение 5 часов. Полученный раствор помещали в

автоклав и выдерживали в термостате при температуре  $120^\circ C$  в течение 56 часов. Затем автоклав открывали и выпаривали растворитель, полученный осадок темно-синего цвета промывали на фильтре раствором спирта (150 мл) при температуре  $25^\circ C$ . После промывки полученный образец материала сушили в термостате при температуре  $120^\circ C$  в течение 44 часов. В результате получали HKUST-1 в виде порошка голубой цвета.

Функциональные группы HKUST-1 были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии. Группы  $-OH$  обозначены пиком при  $3443\text{ см}^{-1}$ . Депротонирование групп  $-COOH$  в  $H_3BTC$  после хелатирования с  $Cu^{2+}$  подтверждается наличием пика при  $1362$  и  $1436\text{ см}^{-1}$ . Замещение  $Cu^{2+}$  на бензолные группы, которые характерны для полос HKUST-1, обозначены пиками при  $724$  и  $753\text{ см}^{-1}$  соответственно. О наличии связей  $C-O-Cu$  в MOF свидетельствует полоса при  $1094\text{ см}^{-1}$ . Пик при  $1617\text{ см}^{-1}$  подтверждает наличие в металлоорганической структуре типа HKUST-1 кристаллической воды. Связи  $Cu-O$  соответствуют пик при  $487\text{ см}^{-1}$  (рис. 1).

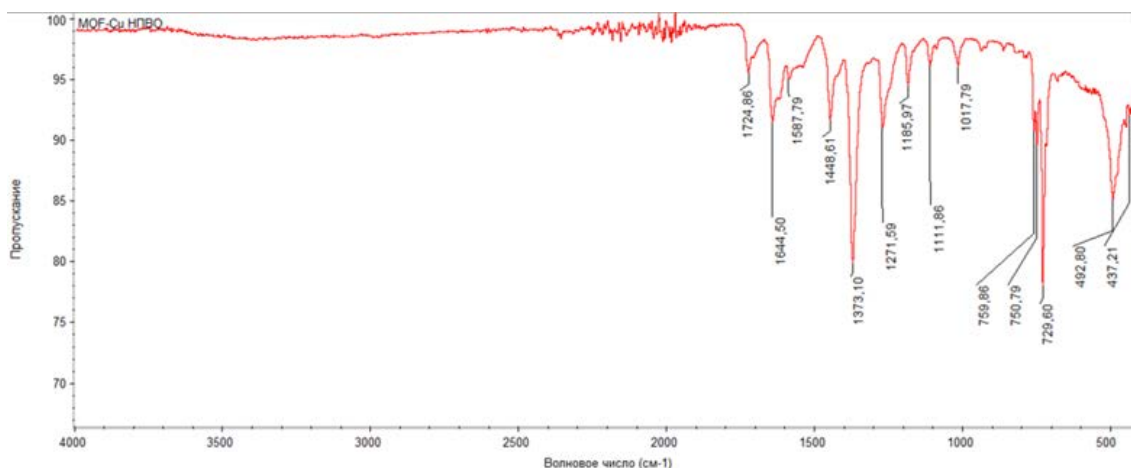


Рисунок 1. ИК-спектр HKUST-1

Известно, что критический диаметр молекулы  $CO_2$  равен  $3\text{ \AA}$  ( $0,3\text{ нм}$ ). В молекуле HKUST-1 основные каналы с квадратным сечением диаметром  $0,3\text{ нм}$  и тетраэдрические боковые карманы диаметром  $>0,3\text{ нм}$ , соединенные с основными каналами треугольными окнами диаметром  $\gg 0,3\text{ нм}$  (рис. 2.), поэтому существует возможность адсорбции данного газа на поверхностных центрах HKUST-1.

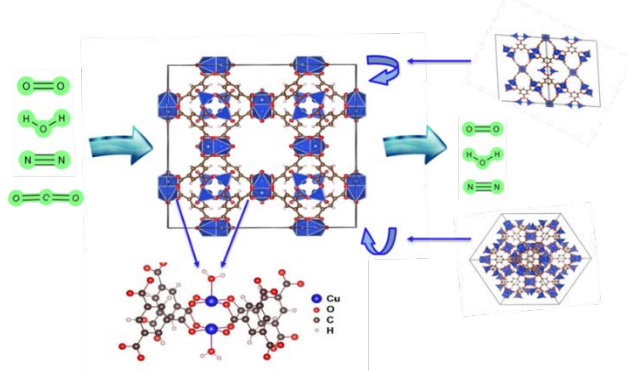


Рисунок 2. Сепарационное разделение газов

Хроматографическим методом с использованием в качестве адсорбента порошка синтезированного HKUST-1 было проведено разделение газовой смеси, содержащей  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ . В результате была получена хроматограмма с триплетным неделящимся пиком относящимся к  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , и отдельным пиком  $CO_2$ . В ходе проведенных расчетов были определены коэффициенты разделения, значения которых равны  $0,8$ ,  $0,8$ ,  $0,8$ , и  $3,2$  для вышеуказанных газов соответственно. Полученная адсорбционная емкость по углекислому газу составила  $2,4\text{ ммоль/г}$ .

Таким образом, синтезированный сорбент HKUST-1 может быть использован для эффективного разделения многокомпонентных газовых смесей и адсорбции  $CO_2$ .

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

**Список литературы**

1. Nong, D., Simshauser, P., & Nguyen, D. B. Greenhouse gas emissions vs CO<sub>2</sub> emissions: Comparative analysis of a global carbon tax // *Applied Energy*, 2021, 298, 117223. doi:10.1016/j.apenergy.2021.117223
2. Kanaboshi H., Sano F., Oda J., Akimoto K., Onishi N. Cost-efficient measures in the oil refinery and petrochemical sectors for the reduction of CO<sub>2</sub> emissions under the Paris Agreement and air pollution under the MARPOL Convention // *Energy and Climate Change*, 2021, 2, 100027. doi:10.1016/j.egycc.2021.100027
3. Wei Y., Li Y., Wu M., Li Y. The Decomposition of Total-Factor CO<sub>2</sub> Emission Efficiency of 97 Contracting Countries in Paris Agreement // *Energy Economics*, 2018. doi:10.1016/j.eneco.2018.11.028
4. Korppoo A. Russian associated petroleum gas flaring limits: Interplay of formal and informal institutions // *Energy Policy*, 2018, 116, 232–241. doi:10.1016/j.enpol.2018.02.005
5. Liu H., Zhao Y., Zhou C., Mu B., Chen L. Microwave-assisted synthesis of Zr-based metal–organic framework (Zr-fum-fcu-MOF) for gas adsorption separation // *Chemical Physics Letters*, 2021, 780, 138906. doi:10.1016/j.cplett.2021.138906
6. Han Li, Cheng Li logob, Vitaliy L. Budarin logoa, James H. Clark, Michael North, Jinxiu Wang, Xiao Wu Synthesis, characterisation and carbon dioxide capture capacities of hierarchically porous Starbons // *Green Chemistry*, 2022, 24. 1545-1560. doi: 10.1039/D1GC03715C
7. Tari N. E., Tadjarodi A., Tamnanloo J., Fatemi S. One pot microwave synthesis of MCM-41/Cu based MOF composite with improved CO<sub>2</sub> adsorption and selectivity // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 231, 154–162. doi:10.1016/j.micromeso.2016.05.0
8. Velásquez-Hernández M. de J., Linares-Moreau M., Astria E., Carraro F., Alyami M. Z., Khashab N. M., Falcaro P. Towards applications of bioentities@MOFs in biomedicine // *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 213651. doi:10.1016/j.ccr.2020.213651
9. Banerjee S., Lollar C. T., Xiao Z., Fang Y., Zhou H.-C. Biomedical Integration of Metal–Organic Frameworks // *Trends in Chemistry*, 2020. doi:10.1016/j.trechm.2020.01.007
10. Taheri-Ledari R., Maleki A. Antimicrobial therapeutic enhancement of levofloxacin via conjugation to a cell-penetrating peptide: An efficient sonochemical catalytic process // *Journal of Peptide Science*, 2020. doi:10.1002/psc.3277
11. Chen S., Li X., Duan J., Fu Y., Wang Z., Zhu M., Li N. Investigation of highly efficient adsorbent based on Ni-MOF-74 in the separation of CO<sub>2</sub> from natural gas // *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419, 129653. doi:10.1016/j.ccej.2021.129653
12. Ursueguía D., Díaz E., Ordóñez S. Metal–Organic Frameworks (MOFs) as methane adsorbents: From storage to diluted coal mining streams concentration // *Science of The Total Environment*, 2021, 790, 148211. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.148211
13. Esmaeili M. S., Varzi Z., Taheri-Ledari R., Maleki A. Preparation and study of the catalytic application in the synthesis of xanthenedione pharmaceuticals of a hybrid nano-system based on copper, zinc and iron nanoparticles // *Research on Chemical Intermediates*, 2020. doi:10.1007/s11164-020-04311-8
14. Ye M., Hu F., Yu D., Han S., Li L., Peng S. Hierarchical FeC/MnO<sub>2</sub> composite with in-situ grown CNTs as an advanced trifunctional catalyst for water splitting and Metal–Air batteries // *Ceramics International*, 2021, 47(13), 18424–18432. doi:10.1016/j.ceramint.2021.03.16
15. Valadi K., Gharibi S., Taheri-Ledari R., Akin S., Maleki A., Shalan A. E. Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review // *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(3), 2185–2207. doi:10.1007/s10311-020-01171-x

УДК 544.72:54.057

Бобкова Д.А., Аллабергенова Р.К., Бородинна Е.М., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Серов Ю.М., Чередниченко А.Г.

**КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ  $GdMeO_3$  (Me = Co, Ni)**

Бобкова Дарья Андреевна, студентка 4-го курса кафедры Физической и коллоидной химии;  
 Аллабергенова Регина Каримовна, студентка 2-го курса магистратуры кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;  
 Бородинна Елизавета Михайловна, аспирант 1-го года обучения кафедры Физической и коллоидной химии;  
 Крючкова Татьяна Алексеевна, к.х.н., ст. преподаватель кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва; [kryuchkova-ta@rudn.ru](mailto:kryuchkova-ta@rudn.ru)  
 Шешко Татьяна Фёдоровна, к.х.н., доцент кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;  
 Серов Юрий Михайлович, д.х.н., профессор-консультант кафедры Физической и коллоидной химии РУДН;  
 Чередниченко Александр Генрихович, д.х.н., заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии РУДН.  
 Российский университет дружбы народов (РУДН), факультет физико-математических и естественных наук, кафедра физической и коллоидной химии, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

*В рамках данного исследования были синтезированы и охарактеризованы системы состава  $GdCo_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ . Установлено наличие кислородных вакансий упорядоченного характера и рассчитано их число. Изучено влияние кислородной нестехиометрии образцов на предельную адсорбцию. Проведены эксперименты по влиянию инертной, окислительной и восстановительной сред на число дефектов.*

**Ключевые слова:** гетерогенный катализ, соединения с кислородной нестехиометрией, золь-гель метод, соединения никеля, соединения кобальта, перовскиты

**OXYGEN NONSTOICHIOMETRY OF MIXED OXIDES  $GdMeO_3$  (Me = Co, Ni)**

Bobkova D.A., Borodina E.M., Kryuchkova T.A., Sheshko T.F., Serov Yu. M., Cherednichenko A.G.  
 Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya Street, Moscow, 117198, Russian Federation

*Within the framework of this study,  $GdCo_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$  composition systems were synthesized and characterized. The presence of oxygen vacancies of an ordered nature is established and their number is calculated. The effect of oxygen nonstoichiometry of samples on the ultimate adsorption is studied. Experiments on the effect of inert, oxidizing and reducing environment on the number of defects were carried out.*

**Keywords:** oxygen nonstoichiometry, sol-gel method, nikel, cobalt, perovskites

**Введение**

В настоящее время многофункциональные оксидные материалы приобретают все большую популярность среди исследователей. Наиболее значимое применение среди такого типа материалов находят оксиды со структурой перовскита ( $ABO_3$ ). Благодаря высокой термической устойчивости, возможности регулирования физико-химических свойств и низкой стоимости, их рассматривают для различных сфер применения, связанных с безопасностью окружающей среды и энергетикой. Одним из преимуществ перовскитоподобных оксидов является возможность создания широкого спектра композиций путем полного или частичного, а также изовалентного или неизовалентного замещения катионов в А- и В-позициях с сохранением структуры. Это позволяет регулировать стабильность соединения, электронные, окислительно-восстановительные и поверхностные свойства сложных оксидов, создавая новые функциональные материалы.

Перспектива обширного технологического применения материалов с перовскитоподобными структурами ставит вопрос о направленном регулировании их свойств, что может быть

достигнуто, благодаря изоморфному замещению (допированию) структурообразующих переходных металлов в В-катионной подрешетке перовскита. Комбинация различных выгодных свойств одних и других металлов позволяет найти компромисс в оптимальном соотношении элементов для создания многофункциональных соединений.

Таким образом, перовскиты с их гибким составом и структурой  $ABO_3$  представляют огромные возможности в плане «адаптации» материала к конкретному процессу, при соблюдении контроля их свойств. Вероятно, это одна из самых важных причин для обширных исследований в области перовскитов.

Следует отметить, что попытка замещения ионов металлов в структуре перовскита может привести к расширению кристаллической решетки и изменению кислородной стехиометрии. Это, несомненно, приведет к изменению структурных, транспортных и функциональных свойств материала. Так, при допировании перовскита редкоземельными металлами существуют определенные трудности, обусловленные низкой стабилизацией катионов в структуре по мере уменьшения их радиуса [1]. Возникающие вследствие этого кислородные вакансии способствуют возрастанию подвижных



свойств кислорода, что влечет за собой варьирование основных физических характеристик соединений и представляет особый интерес для исследования.

### Экспериментальная часть

Синтез соединений  $GdCo_{1-x}Ni_xO_{3-\sigma}$  ( $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ) осуществляли с использованием золь–гель технологии по методу Печини, который ранее был подробно описан [2]. Контроль за результатами синтеза осуществлялся с помощью РФА. Рентгендифракционные спектры были получены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-7 в режиме пошагового сканирования. Использовалось  $CuK\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . Интервал углов  $2\theta$  от  $9^\circ$  до  $80^\circ$ , шаг сканирования  $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$ , время экспозиции в точке – 3 с.

Содержание кислорода ( $3-\sigma$ ) в исследуемых образцах было определено методом йодометрического титрования. Нестехиометрическое содержание кислорода в образцах  $GdCo_{1-x}Ni_xO_{3-\sigma}$  определяется степенью окисления катионов кобальта. В результате протекания окислительно-восстановительной реакции катионы  $Co^{3+}$  переходят в  $Co^{2+}$ . Выделившийся в результате протекания реакции молекулярный йод оттитровывали свежеприготовленным стандартным 0,02 моль/л раствором тиосульфата натрия до образования светло-желтого цвета титруемого раствора. После чего добавляли 1% раствор крахмала, используемый в качестве индикатора, что придавало фиолетовый цвет раствору. Титрование продолжали до точки эквивалентности, соответствующей полному обесцвечиванию раствора. Тогда количество кислорода определяется как:

$$3 - \sigma = 3 - \frac{0,5 \times (m_{\text{пробы}} - CVM_{GdCoO_3})}{m_{\text{пробы}} + 8CV}$$

где  $m_{\text{пробы}}$  – масса навески, мг;  $V$  – объем тиосульфата натрия, затраченного на титрование, мл;  $C$  – концентрация титранта, моль/л;  $M(GdCoO_3)$  – молярная масса вещества при  $x = 0$  [3].

### Обсуждение результатов

Для установления качественного состава образцов был применен метод рентгенофазового анализа порошков. Идентификация фаз проводилась с помощью базы данных PDF2.

Результаты рентгеновской дифракции продемонстрированы на рисунке 1. Из полученных результатов видно, что для незамещенного кобальтита и твердых растворов с содержанием никеля 20 % и 50 % наблюдается четко выраженный 100 % пик в области углов  $2\theta \approx 33,8^\circ$ , относящийся к перовскитной фазе с орторомбической структурой пространственной группы  $Pbnm$ . Заметим, что введение допирующего агента – никеля – способствует смещению перовскитного пика в область меньших углов  $2\theta$ , что объясняется введением в состав сложного оксида элемента с большим ионным радиусом ( $r(Co^{3+}) = 0,64 \text{ \AA}$ ,  $r(Ni^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$  [4]). Дальнейшее замещение кобальта на

никель ( $GdCo_{0,2}Ni_{0,8}O_{3-\sigma}$  и  $GdNiO_{3-\sigma}$ ) демонстрирует на дифрактограммах практически полное отсутствие перовскитной фазы. На полученных дифрактограммах в большей степени присутствуют фазы  $Gd_2O_3$ , в то время как В-элемент кристаллизован в металлическую фазу (Co, Ni) и фазу оксида NiO.

Оценка кислородной нестехиометрии образцов  $GdCo_{1-x}Ni_xO_{3-\sigma}$ . Известно, что с увеличением степени неизовалентного замещения вследствие внедрения в В-позицию никеля возрастает «число кислородных вакансий» [5]. В связи с этим были проведены серии опытов по изучению данного влияния внедрения допанта, и была оценена кислородная нестехиометрия в приготовленных образцах сложных оксидов.

Результаты содержания кислорода в структуре систем представлены в таблице 1.

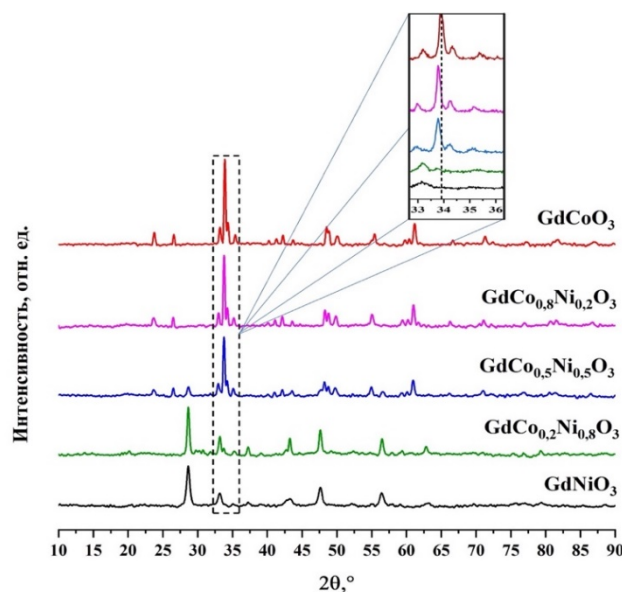


Рис. 1. Дифрактограммы сложных оксидов  $GdCo_{1-x}Ni_xO_{3-\sigma}$

Таблица 1. Значения числа кислородных дефектов

$GdCo_{1-x}Ni_xO_{3-\sigma}$

Образец	$\sigma \pm \Delta$
$GdCoO_{3-\sigma}$	$0,454 \pm 0,007$
$GdCo_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\sigma}$	$0,470 \pm 0,008$
$GdCo_{0,5}Ni_{0,5}O_{3-\sigma}$	$0,422 \pm 0,012$
$GdCo_{0,2}Ni_{0,8}O_{3-\sigma}$	$0,466 \pm 0,015$
$GdNiO_{3-\sigma}$	$0,459 \pm 0,005$

Полученные значения концентрации анионных вакансий  $\sigma > 0,1$ . Таким образом, можно сделать вывод о том, что их распределение в основном имеет упорядоченный характер [6]. Структурные вакансии, как правило, упорядочиваются вдоль определенных кристаллографических направлений с образованием анион-дефицитных слоев, чередующихся, в свою очередь, со слоями, относящимися к перовскитной структуре состава  $ABO_3$ .

В ходе проведенных исследований было изучено влияние реакционной среды на структурные характеристики  $GdCo_{1-x}Ni_xO_{3-\sigma}$ . На кафедре

физической и коллоидной химии РУДН уже проводились исследования по изучению закономерностей протекания реакции углекислотной конверсии метана, которая является одним из перспективных процессов химической промышленности [7]. В результате было установлено, что существует возможность изменения структуры перовскитных оксидов под действием реакционных газов. Именно поэтому возник интерес к изучению этого вопроса в ряду синтезированных соединений, в том числе по определению числа кислородных вакансий.

Для проведения исследования в качестве тест-молекул были использованы следующие газы: аргон для определения термической устойчивости в инертной атмосфере;  $\text{CO}_2$  в качестве окислительной среды;  $\text{CH}_4$  – восстановительной среды. Первым этапом исследования стали опыты по изучению термической устойчивости сложных оксидов в атмосфере аргона при различных температурах. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2.

Проведение обработки образцов током аргона при комнатной температуре практически не отразилось на значениях числа кислородных вакансий в исследуемых соединениях, кроме образца  $\text{GdNiO}_{3-\sigma}$ . В случае этого образца количество содержания кислорода незначительно снизилось до 0,008 в сравнении с первоначальным значением. Возможно, это обусловлено удалением с поверхности молекул адсорбированной воды или углекислого газа. Проведение опытов в высокотемпературных условиях отразилось на увеличении числа кислородных вакансий в чистом никеллите и привело к изменениям в образце с долей никеля 80 %.

Проведение обработки поверхности композитов диоксидом углерода при комнатной температуре привело к небольшому уменьшению числа кислородных вакансий для всей серии образцов: содержание кислорода увеличилось на величину от 0,007 до 0,025 в сравнении с исходной поверхностью (рис. 3).

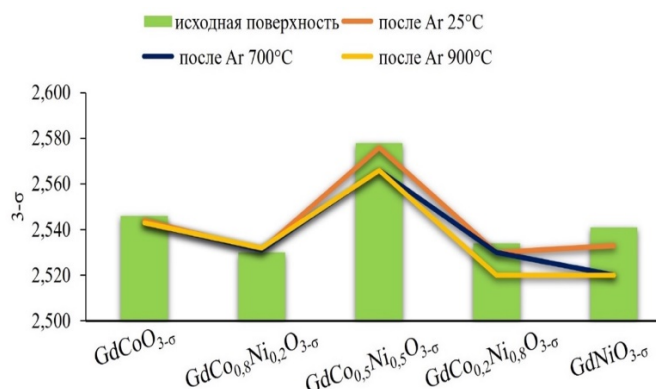


Рис. 2. Значения содержания кислорода в образцах  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\sigma}$  до и после обработки в токе аргона.

Полученный результат может быть объяснен образованием прочной связи на поверхности сложного оксида с кислородом углекислого газа и заполнением таким образом кислородных дефектов. Исходя из данных, полученных при высоких температурах, видна тенденция к росту числа кислородных вакансий с увеличением температуры обработки. Причем максимальным отклонением от значений «исходной поверхности» обладал образец  $\text{GdCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\sigma}$ . Возможно, снижение числа дефектов обусловлено изменениями структуры под действием реакционной среды и хемосорбционными процессами на поверхности оксидов.

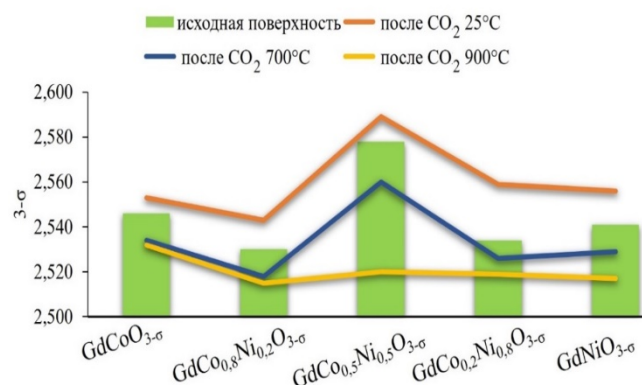


Рис. 3. Значения содержания кислорода в образцах  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\sigma}$  до и после обработки в токе  $\text{CO}_2$ .

Метан в качестве реакционной среды при комнатной температуре способствовал некоторому увеличению числа кислородных вакансий (рис. 4), дальнейший рост температуры экспериментов отразился на еще большем росте данного показателя и, соответственно, снижении содержания кислорода в системах. Причем, также как и в случае обработки диоксидом углерода, наибольшие «потери» числа вакансий наблюдаются на образце, замещенном в соотношении 1:1. Скорее всего, увеличение числа кислородных вакансий связано с частичным восстановлением переходных металлов в В-позиции сложных оксидов, что влечет за собой изменение структуры соединения.

## Заключение

В рамках проделанной работы синтезированы золь-гель методом и охарактеризованы системы состава  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\sigma}$ . Показано, что переход от кобальта к никелю в В-положении перовскита сопровождается искажением геометрии решетки. Исследована кислородная нестехиометрия для  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\sigma}$ . Установлено наличие кислородных вакансий упорядоченного характера и рассчитано их число  $\sigma$ . Проведены эксперименты по влиянию инертной атмосферы в различных температурных режимах. Показано, что изменения содержания кислорода в изучаемых сложных оксидах зависят от состава образцов: увеличение доли никеля способствует росту данной величины.

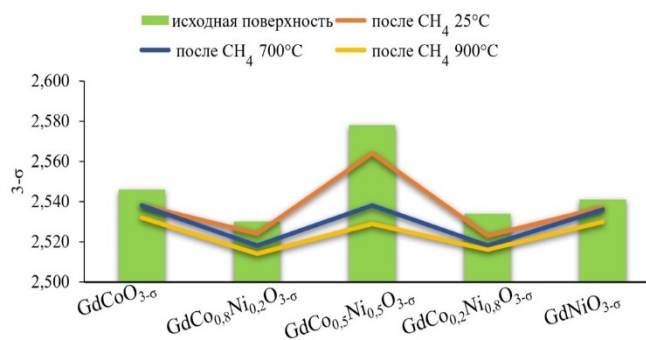


Рис. 4. Значения содержания кислорода в образцах  $GdCo_{1-x}Ni_xO_{3-\sigma}$  до и после обработки в токе  $CH_4$ .

Показано, что при обработке в токе метана и диоксида углерода поверхности образцов  $GdCo_{1-x}Ni_xO_{3-\sigma}$  происходит изменение числа дефектов в связи с восстановлением переходных металлов в В-позиции перовскита и/или протекающими процессами хемосорбции молекул газов на поверхности.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН и стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alonso J. A., Martínez-Lope M. J., Casais M. T., Aranda M. A. G., Fernández-Díaz M. T. Metal–Insulator Transitions, Structural and Microstructural Evolution of  $RNiO_3$  ( $R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y$ ) Perovskites: Evidence for Room-Temperature Charge Disproportionation in Monoclinic  $HoNiO_3$  and  $YNiO_3$  // Journal of the American Chemical Society. 1999. № 121(20). P. 4754–4762.
2. Hyun Suk Lim, Minbeom Lee, Yikyеom Kim, Dohyung Kang, Jae W. Lee. Low-temperature  $CO_2$  hydrogenation to CO on Ni-incorporated  $LaCoO_3$  perovskite catalysts // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46, № 29. P. 15497-15506, ISSN 0360-3199.
3. Попов М.П. Изучение влияния модификации вольфрамом на функциональные свойства перовскита состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\sigma}$  // дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук: 02.00.21. / М. П. Попов. – Новосибирск, 2016. 110 с.
4. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию. М.: Главиздат, 1954. – №316. – С. 120–121.
5. Wu Y.; Yu T.; Dou B. S.; Wang C. X.; Xie X. F.; Yu Z. L.; Fan S. R.; Fan Z. R.; Wang L. C. // J. Catal. 1989. № 120. P. 88–107.
6. Крючкова, Т.А. Углекислотная конверсия метана на каталитических системах из сложных оксидов со структурой перовскита  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $A = Gd, Sr; B = Fe, Mn, Co$ ) // дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук: 02.00.04. / Т.А. Крючкова. – Москва, 2019. – 186 с.

УДК 544.47

Курочкин А.В., Белова И.В., Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

Курочкин Артём Вячеславович – магистр кафедры физической и коллоидной химии; Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6. rizaxest@gmail.com.

Белова Ирина Викторовна – бакалавр кафедры физической и коллоидной химии; Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

Маркова Екатерина Борисовна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии; Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

Россия, Москва, 117198, ул. Миклухо-Маклая, дом 6.

Чередниченко Александр Генрихович – доктор химических наук, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии; Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

*В статье рассмотрены результаты синтеза и исследования свойств железосодержащих катализаторов нанесенных на неорганический носитель в виде  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , для получения «легких» олефинов при каталитическом крекинге пропана. Показано, что наиболее эффективным катализатором является композиционный материал  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{\text{хим}}$ , для которого степень превращения пропана в конечные продукты реакции при температуре 550 °С составила около 80,0 % при общей селективности по «легким» олефинам 80,0-85,0 %.*

*Ключевые слова: крекинг пропана, синтез «легких» олефинов, железосодержащие катализаторы, гетерогенный катализ.*

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF IRON-CONTAINING CATALYSTS FOR PROPANE DEHYDROGENATION REACTION

Kurochkin A.V.<sup>1</sup>, Belova I.V.<sup>1</sup>, Markova E.B.<sup>1</sup>, Cherednichenko A.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the results of synthesis and investigation of the properties of iron-containing catalysts deposited on an inorganic carrier in the form of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , to produce "light" olefins during catalytic cracking of propane. It is shown that the most effective catalyst is the composite material  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{\text{chem}}$ , for which the degree of conversion of propane into the final products of the reaction at a temperature of 550 °C was about 80.0% with a total selectivity for "light" olefins of 80.0-85.0%.*

*Keywords: propane cracking, synthesis of "light" olefins, iron-containing catalysts, heterogeneous catalysis.*

### Введение

Переработка попутного нефтяного газа (ПНГ) является актуальной задачей современной нефте- и газоперерабатывающей промышленности. Более эффективное его применение позволяет получить не только высококалорийное топливо, но также использовать попутный нефтяной газ для синтеза ценных продуктов органического и нефтехимического синтеза [1]. Следует отметить, что составы природного и попутного нефтяного газов существенно различаются. На данный момент 90% природного газа уходит на использование его в области теплоэнергетики и только 8% применяется для синтеза промышленных продуктов. Среди них важное значение имеют различные ароматические углеводороды, пропилен, этилен, ацетон и др. В свою очередь огромная часть ПНГ сжигается в факелах в местах нефтепереработки и не получает должного применения. Поэтому актуальными являются вопросы разработки и промышленного внедрения новых технологий переработки ПНГ, среди которых большой интерес представляют процессы получения «легких» олефинов (этилена и пропилена) [2].

Среди современных методов переработки ПНГ следует выделить технологии «Oleflex» и «Catofin», основанные на реакции каталитического крекинга пропилена. В технологии «Oleflex» для этих целей используются катализаторы, содержащие платину (Pt). Этот металл является активным компонентом, который катализирует реакцию превращения пропана в пропилен и соответствует современным техническим и экологическим требованиям. Но при этом обладает высокой склонностью к образованию кокса на поверхности катализатора, что снижает его активность. Не последнюю роль в сравнительной оценке играет высокая стоимость платины, в связи с чем применение таких катализаторов существенно сказывается на себестоимости конечной продукции. В технологии «Catoflex» в качестве активного компонента катализатора используют оксиды хрома ( $\text{CrO}_x$ ), которые экономически более выгодны, чем платиновые катализаторы. Они обладают высокой активностью, но требуют частой регенерации. Которая должна происходить каждые 20–30 мин, что затрудняет применение этого катализатора. На ряду с этим хромовые соединения являются небезопасными

для окружающей среды и человека, т.к. обладают высокой токсичностью. Другие методы синтеза пропилена (FBD-4, PDH, STAR, ADHO, FCDh, K-PRO), представленные на рис 1, имеют по сравнению с вышеуказанными технологиями значительно меньшее значение [2].

В представленной работе нами были рассмотрены вопросы синтеза и исследования каталитических свойств железосодержащих катализаторов, которые, наряду с высокой эффективностью, обладали бы хорошими экономическими показателями и большим ресурсом непрерывной работы.

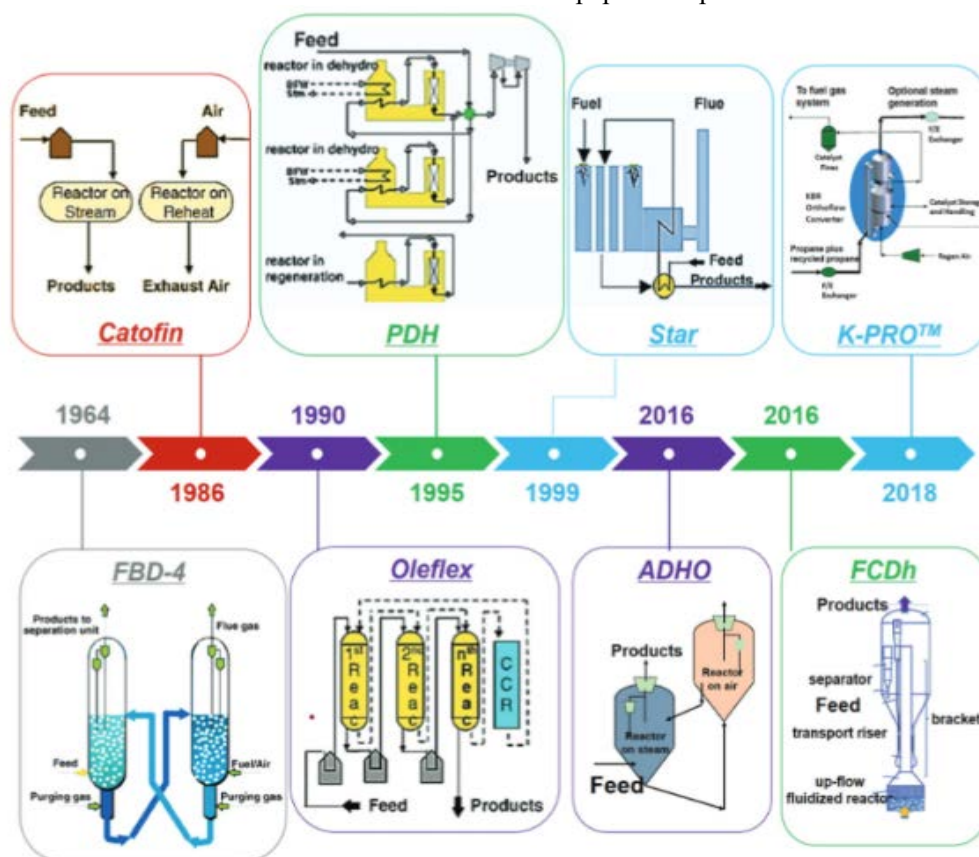


Рис.1 Существующие технологии получения «легких» олефинов методом термокаталитического дегидрирования пропана

### Экспериментальная часть

В данной работе были синтезированы по описанной ранее методике [4] были синтезированы следующие каталитические системы:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{\text{хин}}$ . Нанесение железосодержащего компонента на подложку проводилось методом ее пропитки с последующей сушкой и прокаливанием образцов при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. В качестве подложки использовали  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Кинетические эксперименты проводили в стационарных условиях, при атмосферном давлении, в проточной каталитической установке с U-образным кварцевым реактором. В качестве исходного сырья использовали пропан высокой чистоты (99,98 % мас.). Скорость потока составляла 1,25 мл/с. Диапазон исследуемой температурной области крекинга пропана был от 298 К до 1143 К, с шагом 50 К. Увеличение температуры процесса выше 1143 К приводило к мгновенному зауглероживанию катализатора из-за активного разложения исходного продукта с образованием аморфного углерода и смол. После проведения реакции через устройство отбора пробы отбирали 0,125 мл газовой смеси и подавали

для анализа на хроматограф Кристалл 2000М, снабженный пламенно-ионизационным детектором. Разделение анализируемой смеси осуществляли на колонке длиной 1,5 м, диаметром 3 мм, заполненной Порапакком Q. Принципиальная схема установки представлена на рис. 2.

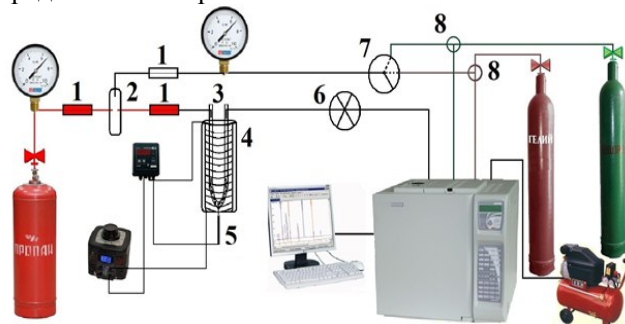


Рис. 2. Принципиальная схема каталитической установки по изучению процесса крекинга пропана с хроматографом: 1 – капилляр, 2 – смеситель, 3 – U-образный реактор, 4 – печь, 5 – хромель-алюмелевая термопара, 6 – шестиходовой кран-дозатор, 7 – трехходовой кран-дозатор, 8 – тройник.

Расчет атомарной скорости образования основных компонентов (величина  $w$ ) был выполнен по уравнению:

$$w = \frac{K \times w_{\text{вых}} \times s}{V_{\text{петли}}} \quad [\text{мкМоль/г} \times \text{с}] \quad (1)$$

где  $K$  – поправочный коэффициент:  $1,1 \times 10^{-5}$  мкМоль/мВ $\times$ с;  $w_{\text{вых}}$  – скорость выхода реакционной смеси, отнесенная к массе катализатора мкМоль/г $\times$ с;  $s$  – площадь хроматографического пика;  $V_{\text{петли}}$  – объем петли для отбора пробы (л).

Селективность по каждому компоненту вычислена по формуле:

$$S_x = \frac{a_i / 3 \times n_x}{n_{\text{исх}} - n_{\text{ост}}} \times 100\% \quad (2)$$

где  $a_i$ , – число атомов углерода в продукте (i),  $n_{\text{вых}}$  – молярный поток продукта (i) на выходе из реактора,  $n_{\text{исх}}$  и  $n_{\text{ост}}$  – молярный поток пропана на входе в реактор и его молярный поток на выходе из реактора.

$$S_x = \frac{n_x}{n_{\text{исх}} - n_{\text{ост}}} \times 100\% \quad (3)$$

где  $n_{\text{исх}}$  – количество пропана вступившего в реакцию (мкмоль),  $n_{\text{ост}}$  – количество непрореагировавшего пропана (мкмоль).

Степень конверсии пропана определяли при достижении стационарного состояния по количеству вступившего в реакцию пропану:

$$\alpha = \frac{n_{\text{исх}} - n_{\text{ост}}}{n_{\text{исх}}} \quad (4)$$

При термическом крекинге пропана без использования катализатора образование продуктов начиналось только выше 773К. При 873К конверсия исходного сырья составляла всего 2%, которая при дальнейшем повышении температуры до 923 К увеличивается до 20%. При этом основными продуктами реакции являлись метан и этан.

Проведенные исследования показали, что при каталитическом крекинге, наибольшая степень конверсии пропана в продукты реакции достигается на каталитических системах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{\text{хин}}$  в области температур от 550 до 600 °С. Так при температуре 550 °С конверсия пропана равна 80,0 %. При этом важным показателем является селективность реакции по этилену и пропилену. Так селективность по этилену для катализатора  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{\text{хин}}$  имела значения 15,0–20,0 %. Что касается значений селективности по пропилену, то лучшим катализатором опять оказался  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{\text{хин}}$ , у которого этот показатель достигает значения 65,0 % в области температур около 550 °С.

Используя полученную зависимость скорости рассматриваемой реакции от температуры, по уравнению Аррениуса были рассчитаны наблюдаемая энергия активации процесса. Для катализатора  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  ее величина составила 127,0 кДж/моль, а для катализатора  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{\text{хин}}$  энергия активации была равна 103,3 кДж/моль. Эти результаты хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными.

### Заключение

В ходе проведенных исследований были синтезированы катализаторы для крекинга пропана  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{\text{хин}}$ , а также изучены их каталитические свойства. Установлено, что наиболее эффективным катализатором является материал  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{\text{хин}}$ , для которого степень превращения пропана в конечные продукты реакции при температуре 550 °С составила около 80,0 % при общей селективности по «легким» олефинам 80,0–85,0 %. Наиболее селективно в условиях синтеза получается пропилен, для которого показатель селективности составил 65,0 %. Вычисленные из экспериментальных данных значения наблюдаемых энергий активации процесса крекинга пропана хорошо согласуются с полученными результатами и литературными данными.

### Список литературы

1. Chen Sai, Xin Chang, Guodong Sun, Tingting Zhang, Yiyi Xu, Yang Wang, Chunlei Pei, Jinlong Gong. Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies // *Chemical Society Reviews*, 2021, 50, № 5, 3315–3354. <https://doi.org/10.1039/D0CS00814A>.
2. Sattler Jesper J. H. B., Javier Ruiz-Martinez, Eduardo Santillan-Jimenez, Bert M. Weckhuysen. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides // *Chemical Reviews*, 2014, 114, № 20, p. 10613–53. <https://doi.org/10.1021/cr5002436>.
3. Sharma Lohit, Stephen C. Purdy, Katharine Page, Srinivas Rangarajan, Hien Pham, Abhaya Datye, Jonas Baltrusaitis. Sulfur Tolerant Subnanometer Fe/Alumina Catalysts for Propane Dehydrogenation // *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4, № 10, p. 10055–10067. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c01366>.
4. Маркова Е.Б., Чердниченко А.Г., Ахмедова Л.С., Аверина Ю.М., Серов Ю.М. Исследование процесса термокаталитического синтеза пропилена из пропана с использованием железосодержащих композиционных углеродных материалов // *Вестник МГТУ*, 2021, № 4, с.100–111.

УДК 544.478:544.473

Ахмина П.В., Крючкова Т.А., Бородина Е.М., Шешко Т.Ф., Серов Ю.М., Чередниченко А.Г.

## ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ СЛОЖНОГО ОКСИДА $GdFeO_3$

Ахмина Полина Владимировна, студентка 4-го курса бакалавриата кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;

Крючкова Татьяна Алексеевна, к.х.н., ст. преподаватель кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва; [kryuchkova-ta@rudn.ru](mailto:kryuchkova-ta@rudn.ru)

Бородина Елизавета Михайловна, аспирант 1-го года кафедры Физической и коллоидной химии РУДН;

Шешко Татьяна Фёдоровна, к.х.н., доцент кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, Москва;

Серов Юрий Михайлович, д.х.н., профессор-консультант кафедры Физической и коллоидной химии РУДН;

Чередниченко Александр Генрихович, д.х.н., профессор кафедры Физической и коллоидной химии РУДН.

Российский университет дружбы народов (РУДН), факультет физико-математических и естественных наук, кафедра физической и коллоидной химии, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

*В исследовании было изучено влияние присутствия углекислого газа в реакционной среде на основе синтез-газа  $CO:H_2$  на выход продуктов реакции и селективность по «легким» олефинам при использовании в качестве катализатора сложного оксида со структурой перовскита  $GdFeO_3$ . Установлено, что введение углекислого газа приводит к росту конверсии монооксида углерода и селективности по этилену, но при этом снижаются скорости образования всех продуктов.*

*Ключевые слова: гетерогенный катализ, синтез Фишера – Тропша, гидрирование оксидов углерода, синтез-газ, «легкие» олефины, перовскиты*

## HYDROGENATION OF CARBON OXIDES IN THE PRESENCE OF COMPOUND OXIDE $GdFeO_3$

Akhmina P.V., Kryuchkova T.A.\*, Borodina E.M., Sheshko T.F., Serov Yu. M., Cherednichenko A.G.

Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya Street, Moscow, 117198, Russian Federation

*The study examined the effect of the presence of carbon dioxide in a reaction medium based on a syngas  $CO:H_2$  on the yield of reaction products and selectivity for "light" olefins when using a complex oxide with a perovskite  $GdFeO_3$  structure as a catalyst. It was found that the introduction of carbon dioxide leads to an increase in the conversion of carbon monoxide and selectivity for ethylene, but at the same time the formation rates of all products decrease.*

*Keywords: heterogeneous catalysis, Fischer–Tropsch synthesis, hydrogenation of carbon oxides, synthesis gas, "light" olefins, perovskites*

### Введение

Заинтересованность в производстве «легких» олефинов, в первую очередь, этилена и пропилена обусловлена неуклонным увеличением их потребления. Решением проблемы поиска новых эффективных технологий их производства вместе с использованием перспективного дешевого сырья может стать применение природного газа для получения синтез-газа, с его дальнейшей переработкой в олефины по реакции Фишера-Тропша [1]. Углеводороды, получаемые в этом процессе, в отличие от нефтяных топлив, являются экологически чистыми из-за практически нулевого содержания серы.

Модифицированный синтез Фишера-Тропша с введением углекислого газа в реакционную среду представляет собой привлекательный способ уменьшения количества парниковых газов в атмосфере. При этом возможно повышение эффективности процесса за счет увеличения селективности по «легким» олефинам [2-4].

Для решения этих задач эффективно используются нанесенные катализаторы, которые содержат металлы подгруппы Pt или Co, Ni, Fe. Основным недостатком данных образцов катализаторов связан с дороговизной получаемых материалов и с их

чувствительностью к дезактивации. Также при использовании этих традиционных катализаторов спектр получаемых продуктов оказывается очень широким.

Оксиды со структурой перовскита ( $ABO_3$ ), благодаря высокой термической устойчивости, возможности регулирования физико-химических свойств и низкой стоимости рассматриваются, как альтернатива существующим катализаторам, содержащим благородные и переходные металлы. Перовскитные структуры могут быть использованы для катализа во многих промышленных процессах. Одним из преимуществ перовскитоподобных оксидов является возможность создания широкого спектра композиций путем различного типа замещения. Эти изменения позволяют направленно регулировать стабильность каталитической структуры, ее электронные, окислительно-восстановительные и поверхностные свойства.

### Экспериментальная часть

Синтез феррита гадолиния был осуществлен по золь-гель технологии с применением цитрат-нитратной методики при атмосферном давлении с применением известной методики [5]. Для подтверждения состава образца был применен метод

рентгенофазового анализа порошков (ARL X'TRA, Rigaku «MiniFlex II») при комнатной температуре с  $\text{CuK}\alpha$  излучением, интервал сканирования углов -  $2\theta = 10 - 60^\circ$ , скорость сканирования -  $5^\circ/\text{мин}$ . Для идентификации фаз использовалась база данных PDF2. Полученные данные подтвердили, что синтезированный образец  $\text{GdFeO}_3$  является однофазным, имеет орторомбическую структуру с пространственной группой  $\text{Pbnm}$ .

Исследование влияния присутствия  $\text{CO}_2$  в реакционной смеси на каталитические характеристики сложного оксида со структурой перовскита  $\text{GdFeO}_3$  в процессе Фишера - Тропша проводили при атмосферном давлении в температурном интервале от 523К до 723К с объемной скоростью газового смеси 1,5 л/час. Реакцию проводили в проточной каталитической установке с U-образным реактором с неподвижным слоем. Помимо навески катализатора в установку помещали кварц для увеличения реакционной поверхности и предотвращения спекания образца. Исследование выполнялось при четырех следующих соотношениях компонентов  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ ,  $(\text{CO}:\text{CO}_2):\text{H}_2 = (2:1):2$ ,  $(\text{CO}:\text{CO}_2):\text{H}_2 = (1:1):2$ ,  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:2$ . Анализ продуктов осуществляли хроматографическим методом на приборе «Кристалл 5000» с использованием детектора по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационного детектора (ПИД), которые были соединены последовательно. Количественный анализ состава реакционной смеси по каждому компоненту был проведен с помощью метода абсолютной калибровки с применением программ Хроматэк Аналитик 3,0 и Microsoft Excel. Значения скоростей расходования реагентов и образования продуктов измеряли после достижения стационарного состояния, определяемого по постоянству площадей пиков. Конверсию монооксида углерода при режиме  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:2$  вычисляли с первоначальным определением конверсии диоксида углерода.

### Обсуждение результатов

На рис.1 представлены зависимости конверсии монооксида углерода в продукты реакции от температуры. Видно, что при всех соотношениях компонентов в каталитической области температур (573-673К) значения высокие и лежат в диапазоне 87 – 99%. Наименьшие значения конверсии наблюдаются в случае соотношения компонентов:  $(\text{CO}:\text{CO}_2):\text{H}_2 = (2:1):2$  (11%  $\text{CO}_2$ ). Увеличение содержания  $\text{CO}_2$  до 17 % и 33 % в исходной реакционной смеси приводит к росту конверсий, которые превышают соответствующие значения при гидрировании чистого  $\text{CO}$ . Вероятно, при малых содержаниях диоксида углерода в реакционной смеси, снижение конверсий  $\text{CO}$  прежде всего связаны с ростом его содержания в результате диссоциативной хемосорбции  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ . В случаях, когда в реакционной смеси  $\text{CO}$  меньше, чем

$\text{CO}_2$ , рост конверсий связан с его малым количеством в избытке водорода (полностью расходуется на образование углеводородов).

Хроматографический анализ состава продуктов реакции показал, что во всех случаях основными продуктами являлись углеводороды  $\text{C}_1\text{-C}_3$ .

Сравнение скоростей образования углеводородов при разных соотношениях компонентов показало, что скорости образования как метана, так этилена при введении  $\text{CO}_2$  в исходную смесь сильно снижаются, но увеличиваются с ростом температуры (рис. 3.). При этом скорость образования метана превышает скорость образования этилена.

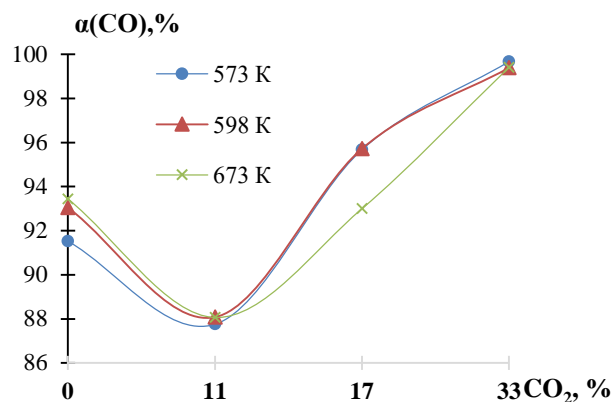


Рис. 1. Температурные зависимости конверсий монооксида углерода для  $\text{GdFeO}_3$  при различном содержании углекислого газа в исходной реакционной смеси

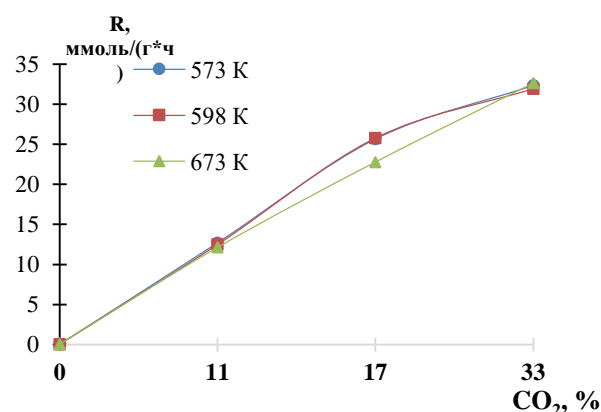


Рис. 2. Температурные зависимости содержания в газовой фазе диоксида углерода для  $\text{GdFeO}_3$  при его различном содержании в исходной реакционной смеси

Проведение реакции гидрирования монооксида углерода в отсутствие углекислого газа в исходной смеси в прямом и обратном температурных режимах выявило наличие гистерезиса для значений скорости образования метана и этилена (рис. 4.). Образование гистерезисных петель против часовой стрелки демонстрирует сдвиг скоростей образования углеводородов в область более низких температур и свидетельствует об активации катализатора под действием реакционной среды.



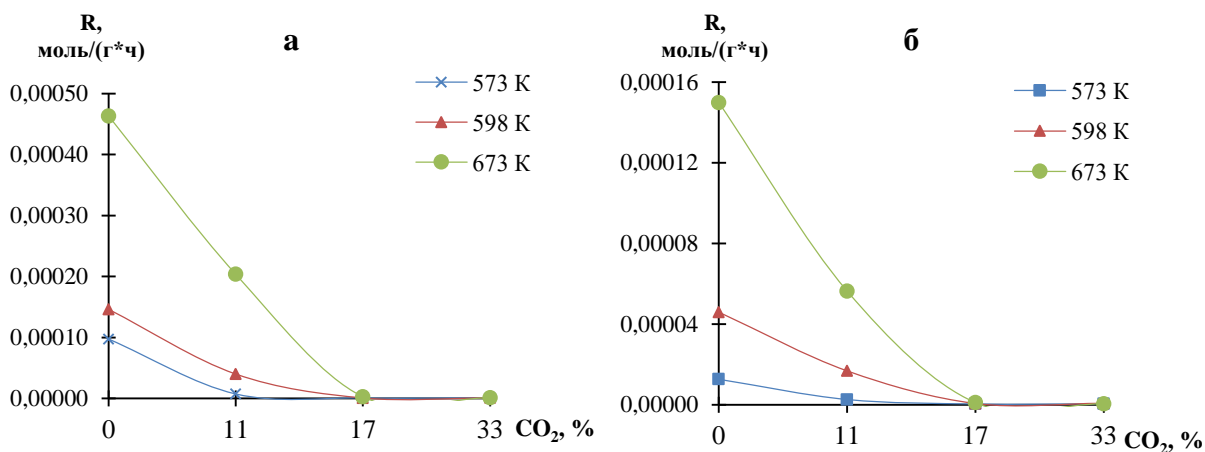


Рис. 3. Температурная зависимость скорости образования метана (а) и этилена (б) для  $GdFeO_3$  при проведении реакции при различных соотношениях реагентов

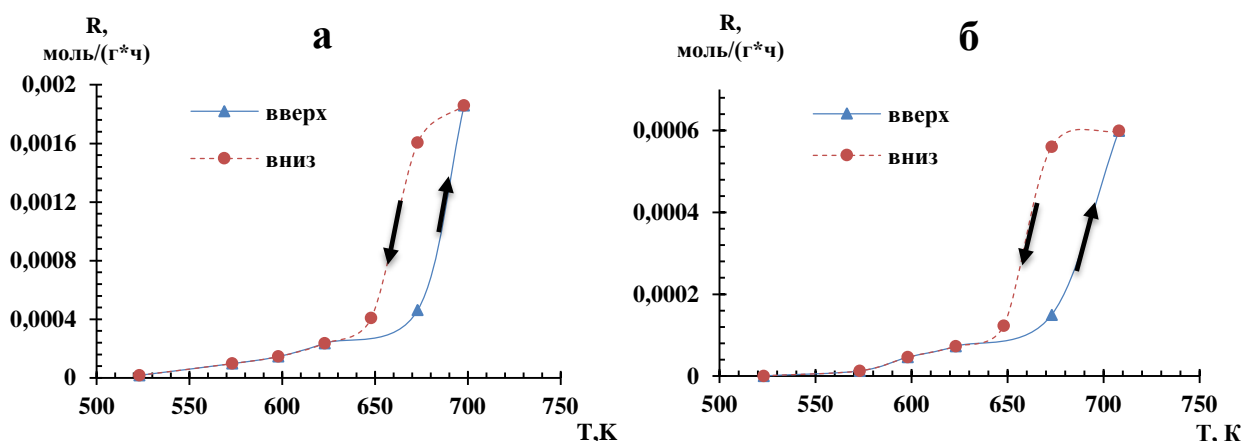


Рис. 4. Температурная зависимость скорости образования метана (а) и этилена (б) для  $GdFeO_3$  при проведении реакции для соотношения реагентов  $CO:H_2 = 1:2$  при повышении и понижении температуры.

Увеличение содержания углекислого газа в реакционной смеси приводило к росту количества получаемых олефинов и уменьшению количества метана. Однако наименьшее количество легких олефинов образуется при режиме  $(CO:CO_2):H_2 = (2:1):2$  (рис. 5).

Расчет селективности  $C_{2-3}^=$  показал, что увеличение содержания углекислого газа в исходной смеси приводит к увеличению селективности в отношении легких олефинов и, соответственно, увеличение  $C_{2-3}^=/C_{2-3}^0$ , которое повышалось с ростом температуры (рис. 6). Однако наибольшая селективность наблюдалась при содержании 17 и 33%  $CO_2$  в исходной реакционной среде при  $T=598$  К. Стоит заметить, что при данных режимах демонстрируется сравнимая высокая селективность по легким олефинам при всех анализируемых температурах.

Для определения кинетических характеристик: значения эффективных энергий активации образования продуктов и логарифмов предэкспоненциального множителя (косвенная характеристика числа активных центров поверхности катализатора), проводилась обработка экспериментальных данных в линейных координатах уравнения Аррениуса. В качестве примера на рис 7. представлены соответствующие зависимости при

всех исследованных режимах для конверсии  $CO$ . Рассчитанные значения эффективных энергий реакции и логарифмов предфактора для всех режимов представлены в таблице 1.

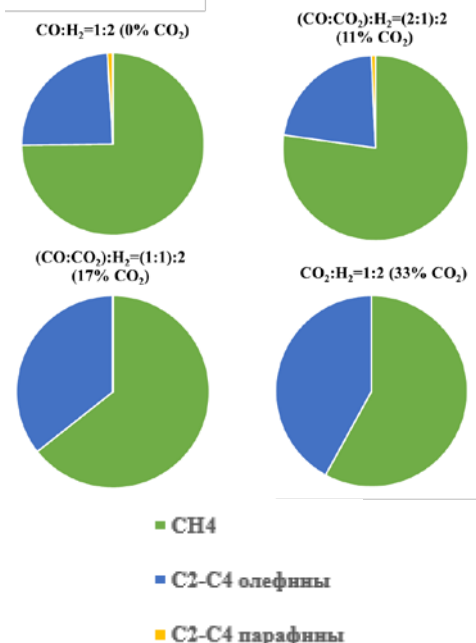


Рис. 5. Распределение продуктов реакций при различном содержании  $CO_2$  в исходной реакционной смеси при  $T=673$  К

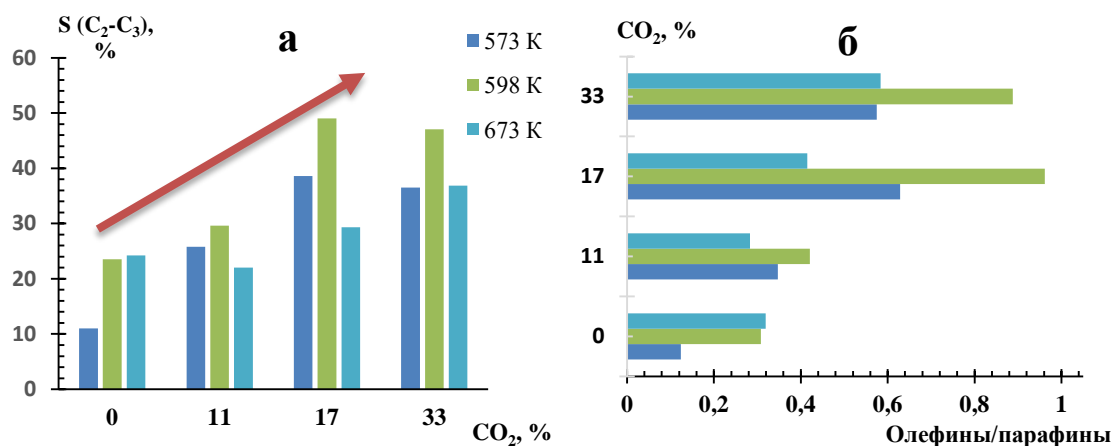


Рис. 6. Температурные зависимости селективностей по легким олефинам при различном соотношении реагентов  $CO:CO_2:H_2$  (а) и соотношения количества олефинов к количеству парафинов (б)

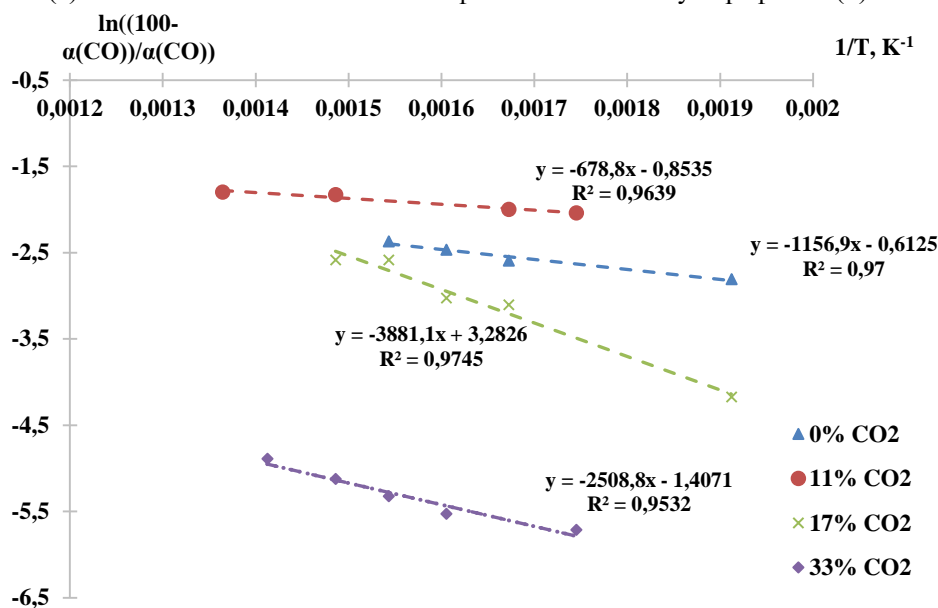


Рисунок 7. Аррениусовские зависимости для конверсии CO

Таблица 1. Эффективные энергии активации исследуемых реакций

Соотношение компонентов	$E_a(CO)$ , кДж/моль	$\ln K_0(CO)$	$E_a(CH_4)$ , кДж/моль	$\ln K_0(CH_4)$	$E_a(C_2H_4)$ , кДж/моль	$\ln K_0(C_2H_4)$
$CO:H_2 = 1:2$	9,6	-0,6	73,2	6,1	103,3	10,3
$(CO:CO_2):H_2 = (2:1):2$	5,6	-0,9	71,0	-1,4	107,9	9,8
$(CO:CO_2):H_2 = (1:1):2$	32,3	3,3	42,7	-5,2	28,1	-8,7
$CO_2:H_2 = 1:2$	20,3	-1,5	8,1	-13,7	6,9	-12,9

Как видно из таблицы 1, введение  $CO_2$  в реакционную смесь приводит к росту эффективных энергий активации конверсии CO и снижению энергий активации реакции образования продуктов. Причем, в случаях, когда содержание диоксида углерода не превышало эквивалентного с монооксидом углерода, значения  $E_a^*$  образования продуктов имели незначительные отличия. А дальнейшее увеличение доли  $CO_2$  в смеси приводило к резкому снижению энергий активации, но при этом уменьшались и значения  $\ln k_0$  (таблица 1, рис. 8), что указывает на возможную «блокировку» активных центров поверхности катализатора.

Низкие значения кажущихся энергий активации образования метана и этилена при проведении реакции только с  $CO_2$ , связаны с очень небольшими и мало зависящими от температуры количествами образующихся продуктов.

Как было показано выше, наибольшая селективность по «легким» олефинам наблюдалась при проведении реакции с 17 % и 33 %  $CO_2$  в реакционной смеси. Отмечено, что при этих же условиях эффективные энергии активации реакции образования этилена меньше, чем для реакции образования метана (рис. 8).

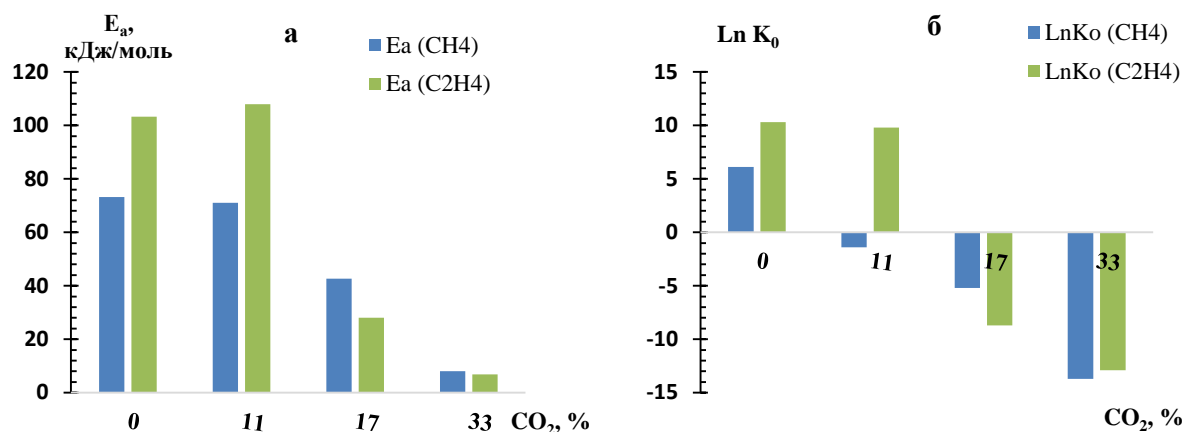


Рис. 8. Зависимости значений энергий активации метана и этилена (а) и значений предэкспоненциального множителя метана и этилена (б) от содержания CO<sub>2</sub>.

### Заключение

В результате проведенной работы было исследовано влияние присутствия углекислого газа в смеси CO:H<sub>2</sub> на выход продуктов и селективность по «легким» олефинам на катализаторе GdFeO<sub>3</sub>. Показано, что введение CO<sub>2</sub> в реакционную смесь приводит к росту конверсии монооксида углерода, селективности по этилену, но при этом скорости образования всех продуктов снижаются. Установлено, что не зависимо от состава реакционной среды, основными продуктами гидрирования являются углеводороды C1-C3. Определены эффективные энергии активации образования продуктов и значения логарифмов предэкспоненциального множителя. Показано, что увеличение содержания CO<sub>2</sub> приводит к их уменьшению, а падение каталитической активности обусловлено блокировкой активных центров на поверхности катализатора. Установлено, что при проведении гидрирования только монооксида углерода происходит активация поверхности катализаторов под действием реакционной среды и температуры.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН. Работа выполнена при поддержке стипендии

Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1).

### Список литературы

1. Murugesan A., Umarani C., Subramanian R., Nedunchezian N. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009. 13. P.653-661.
2. Visconti C.G., Lietti L., Tonconi E., Forzatti P., Zennaro R., Finocchio E. Fischer–Tropsch synthesis on a Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with CO<sub>2</sub> containing syngas // *Appl. Catal. A*. 2009. V. 355. P. 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.027>
3. Yao Y., Liu X., Hildebrandt D., Glasser D. Fischer–Tropsch synthesis using H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> syngas mixtures: a comparison of paraffin to olefin ratios for iron and cobalt based catalysts // *Appl. Catal. A*. 2012. V. 433–434. P. 58–68.
4. Числова И.В., Матвеева А.А., Волкова А.В., Зверева И.А. Золь-гель синтез наноструктурированных перовскитоподобных ферритов гадолиния // *Физика и химия стекла*. 2011. Т. 37. № 6. С. 913–922. [Chislova I.V., Matveeva A.A., Volkova A.V., Zvereva I.A. Sol-gel synthesis of nanostructured perovskite-like gadolinium ferrites // *Glass Phys. Chem*. 2011. V. 37. № 6. P. 653–660. <https://doi.org/10.1134/S1087659611060071>]

УДК 544.47

Малышев Д.Н., Бородина Е.М., Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г.

**ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА НА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СИСТЕМАХ ИЗ ФЕРРИТОВ ГАДОЛИНИЯ ДОПИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ/БАРИЕМ**

Малышев Даниил Николаевич – заведующий лабораторией кафедры Физической и коллоидной химии РУДН, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6. [malyshev-dn@rudn.ru](mailto:malyshev-dn@rudn.ru)

Бородина Елизавета Михайловна – аспирант 1 курса кафедры Физической и коллоидной химии РУДН.

Шешко Татьяна Фёдоровна – к.х.н., доцент кафедры Физической и коллоидной химии РУДН.

Крючкова Татьяна Алексеевна – к.х.н., ст. преподаватель кафедры Физической и коллоидной химии РУДН.

Маркова Екатерина Борисовна – к.х.н., доцент кафедры Физической и коллоидной химии РУДН.

Чередниченко Александр Генрихович – д.х.н., заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии РУДН.

Российский университет дружбы народов (РУДН), факультет физико-математических и естественных наук, кафедра Физической и коллоидной химии, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6

*Работа посвящена изучению каталитической активности перовскитоподобных железосодержащих оксидов гадолия  $Gd_{1-x}(Ca/Ba)_xFeO_3$  ( $x=0; 0.01; 0.05$ ), допированных в А-позиции кальцием или барием, в реакциях гидрирования оксидов углерода. Установлено, что существует связь между составом сложных оксидов и их каталитическими характеристиками в условиях реакции. Кроме того, отмечено влияние состава реакционной смеси на селективность по целевым продуктам. Показано, что введение ионов кальция и бария приводит к увеличению селективности по синтезируемому олефину.*

*Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, гетерогенный катализ, перовскиты, ферриты гадолия.*

**HYDROGENATION OF CARBON OXIDES ON PEROVSKITE-LIKE SYSTEMS OF GADOLINIUM FERRITES DOPED WITH CALCIUM/BARIUM**

Malyshev D.N., Borodina E.M., Sheshko T.F., Kryuchkova T.A., Markova E.B., Cherednichenko A.G.

RUDN University, 6 Mikluho-Maklaya Street, Moscow, 117198, Russian Federation

*The work is devoted to the study of the catalytic activity of perovskite-like iron-containing gadolinium oxides  $Gd_{1-x}(Ca/Ba)_xFeO_3$  ( $x=0; 0.01; 0.05$ ), doped in the A-position with calcium or barium, in the hydrogenation reactions of carbon oxides. It is established that there is a relationship between the composition of complex oxides and their catalytic characteristics under reaction conditions. In addition, the effect of the composition of the reaction mixture on the selectivity of the target products was noted. It is shown that the introduction of calcium and barium ions leads to an increase in selectivity for synthesized olefins.*

*Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, heterogeneous catalysis, perovskites, gadolinium ferrites.*

**Введение**

Чрезмерная зависимость стран мира от традиционных видов топлива, такие как нефть, газ, уголь, подвергает нашу планету опасности. Сохранение нынешней ситуации приведет к повышению совокупной средней температуры над глобальной поверхностью суши и океана на 5°C в недалёком будущем, что приведет к катастрофам мирового масштаба: нехватка продовольствия, увеличение числа экстремальных погодных явлений и глобальное потепление, являющееся одной из самых больших и опасных угроз будущему благополучию всего человечества. Кроме того, не стоит забывать, что запасы нефти ограничены, и они со временем сокращаются. Это снижение наряду с другими экономическими и политическими факторами влияет на мировые цены на нефть. В этой ситуации использование альтернативных источников топлива неизбежно [1].

Синтез Фишера-Тропша (ФТ) в последние десятилетия вызвал большой интерес у исследователей, поскольку считается, что производство жидких углеводородов с использованием перспективной экологически чистой технологии может стать альтернативным методом, который может решить проблему нехватки жидкого топлива для транспорта [2-3].

Главный недостаток процесса Фишера-Тропша – широкий спектр получаемых продуктов и отсутствие

селективных катализаторов для синтеза определенного целевого продукта. В последние годы особый интерес в качестве продуктов с добавленной стоимостью представляют легкие олефины, такие как этилен, пропилен и бутилен. Они выступают, как ключевые синтетические блоки в химической промышленности. Именно поэтому, многие исследования были направлены на контроль за селективностью, осуществляемый выбором подходящего катализатора и условий реакции. Благодаря хорошей окислительно-восстановительной способности, высокой ионной проводимости и термической стабильности материалы со структурой перовскита привлекают к себе большое внимание [4], как перспективные материалы для создания высокоэффективных каталитических систем.

Целью данной работы являлось изучение каталитической активности перовскитоподобных железосодержащих оксидов гадолия, допированных в А-позиции кальцием или барием, в реакциях гидрирования оксидов углерода. При этом необходимо было установить связь между составом сложных оксидов и их каталитическими характеристиками в условиях реакции, а также влияние состава реакционной смеси на селективность по целевым продуктам.

**Экспериментальная часть**

Объектами представленного исследования являлись каталитические системы  $Gd_{1-x}A_xFeO_3$  (где А - Ca, Ba;  $x = 0.01, 0.05$ ), синтезированные с

использованием золь-гель технологии. Синтезированные образцы были изучены с использованием нескольких методов физико-химических исследований. Контроль состава образцов осуществлялся с помощью РФА на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 при CuK $\alpha$  – излучении, шаг сканирования -  $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$ , время экспозиции в точке - 3 с, диапазон углов -  $2\theta$  (15-70 $^\circ$ ), длина волны -  $\lambda = 1,5418$ .

Параметры поверхности образцов были определены из изотерм адсорбции паров азота при температуре 77 К, измеренных на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics (США) в интервале относительных давлений паров от 0,001 до 0,98 с предварительным вакуумированием до остаточного давления менее  $10^{-7}$  мм.рт.ст. без нагревания.

Изучение активности и селективности синтезированных катализаторов проводили при атмосферном давлении и различных соотношениях CO, CO<sub>2</sub> H<sub>2</sub> (CO:H<sub>2</sub> = 1:2; (CO:CO<sub>2</sub>):H<sub>2</sub> = (2:1):2; (CO:CO<sub>2</sub>):H<sub>2</sub> = (1:1):2) в интервале температур 523-723 К в проточной каталитической установке с U-образным кварцевым реактором, снабженной хроматографом «Кристалл 5000». Для осуществления нагрева реактор был помещен в электрическую печь, снабженную терморегулятором.

Конверсия (X<sub>i</sub>) CO рассчитывалась по формуле:

$$X_i, \% = \frac{n_i^0 - n_{i \text{ в газ. фазе}}}{n_i^0} \times 100$$

n<sub>i</sub> – количество CO в газовой фазе, моль, n<sub>i</sub><sup>0</sup> – исходное количество CO в реакционной смеси, моль.

Селективность по i-компоненту S<sub>i</sub> при данной температуре рассчитывалась по формуле:

$$S_i = \frac{R_i}{\sum R_i} \cdot 100\%$$

R<sub>i</sub> – скорость образования i-го продукта реакции на 1г катализатора, моль/час\*г,  $\sum R_i$  – сумма выходов i-ых продуктов реакции на 1г катализатора, моль/час\*г.

### Обсуждение результатов

С помощью метода рентгенофазного анализа (РФА) было выявлено наличие перовскитной фазы для всех образцов, что подтверждается ярко выраженными пиками в области  $2\theta=33$  (рис. 1), все дифракционные пики можно отнести к орторомбической структуре с пространственной группой Pbnm или Pbn.

Так же на на дифрактограммах Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> присутствуют пики, характерные для оксида кальция (II)/бария в области 40-45 $^\circ$  и 60-65 $^\circ$  (рис. 2. а.б).

Согласно данным, полученным методом низкотемпературной адсорбции азота, все сложные ферриты имеют небольшую удельную поверхность 1,5–4,6 м<sup>2</sup>/г, поэтому для некоторых допированных образцов определить пористость достаточно сложно (табл. 1.).

Из результатов, приведенных в таблице 1 видно, что удельная площадь поверхности для твердых растворов уменьшается при введении атомов кальция/бария. Исходя из того, что удельная площадь поверхности относительно мала можно сделать вывод о том, что

получение образцы малопористые, поверхность почти гладкая.

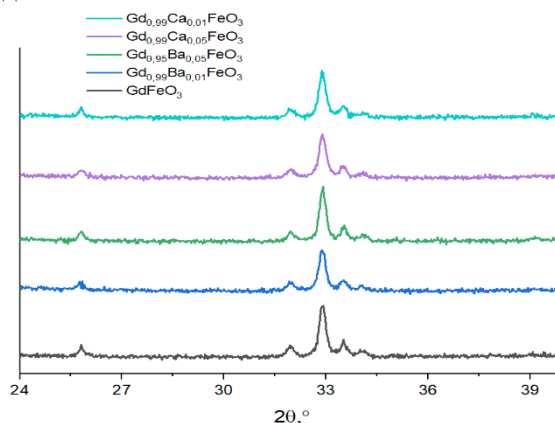


Рис. 1. Дифрактограммы GdFeO<sub>3</sub> и Gd<sub>1-x</sub>(Ba/Ca)<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>

Таблица 1. Значения площади поверхности адсорбции по БЭТ, среднего объема пор и среднего диаметра пор для синтезированных перовскитов.

Образец	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	$\bar{V}_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$\bar{d}_{\text{пор}}$ , nm
GdFeO <sub>3</sub>	4,6	0,02	23,6
Gd <sub>0,99</sub> Ca <sub>0,01</sub> FeO <sub>3</sub>	4,5	0,01	24,8
Gd <sub>0,95</sub> Ca <sub>0,05</sub> FeO <sub>3</sub>	1,9	–	–
Gd <sub>0,99</sub> Ba <sub>0,01</sub> FeO <sub>3</sub>	–	–	–
Gd <sub>0,95</sub> Ba <sub>0,05</sub> FeO <sub>3</sub>	1,5	–	–

Для изучения влияния CO<sub>2</sub> на конверсию монооксида углерода и селективность по определенным продуктам в реакции гидрирования были проведены опыты с исследуемыми образцами Gd<sub>1-x</sub>(Ca/Ba)<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0; 0,01; 0,05) в реакции совместного гидрирования оксидов углерода при различных соотношениях CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>: CO:H<sub>2</sub>=1:2; CO:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=(2:1):2; CO:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=(1:1):2; CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:2.

Увеличение содержания CO<sub>2</sub> до 15 % в исходной смеси приводило к некоторому увеличению CO в реакционной смеси (рис. 2), что связано с хемосорбцией CO<sub>2</sub> и образованием карбонатных комплексов. При проведении реакции с более насыщенными диоксидом углерода исходными смесями наблюдалась «стандартная» картина: чем больше CO<sub>2</sub>, тем меньше CO.

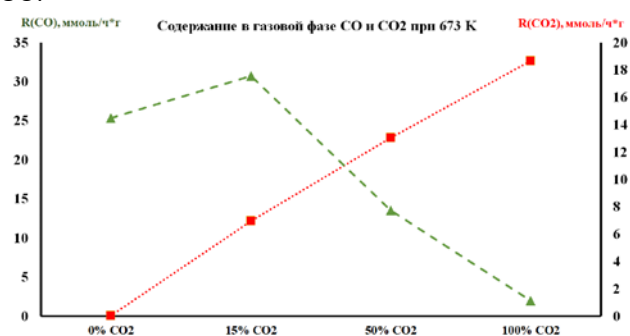


Рис. 2. Содержание CO и CO<sub>2</sub> в газовой фазе при T=673 К, катализатор -GdFeO<sub>3</sub>.

На рис. 3 изображены зависимости селективности по метану и олефинам от процентного содержания двуокиси углерода в исходной смеси при проведении реакции на «чистом» феррите гадолиния и на ферритах, допированных кальцием, при T=673 К.

По сравнению с чистым ферритом гадолиния, у кальцийсодержащих катализаторов наблюдается иная ситуация. Для  $Gd_{0,99}Ca_{0,01}FeO_3$  селективность по метану и селективность по этилену практически не изменяются. В условиях  $CO_2:H_2=1:2$  и  $(CO:CO_2):H_2 = (1:1):2$  во всем температурном интервале значения селективности по метану составляют около 80 %, при тех же режимах селективность по олефинам колеблется около 20 %. У катализатора состава  $Gd_{0,95}Ca_{0,05}FeO_3$  минимальная

селективность по метану (75 %) и максимальная по этилену (25 %) была зарегистрирована при проведении реакции в режиме  $(CO:CO_2):H_2 = (2:1):2$ . Следует отметить, что только на образце с содержанием 5 % Ca и при содержании  $CO_2$  не выше 15 % удалось получить значения, сравнимые с данными «чистого» феррита.

Несколько иные результаты были получены при исследовании влияния состава реакционной смеси на образцах, содержащих барий (рис. 4).

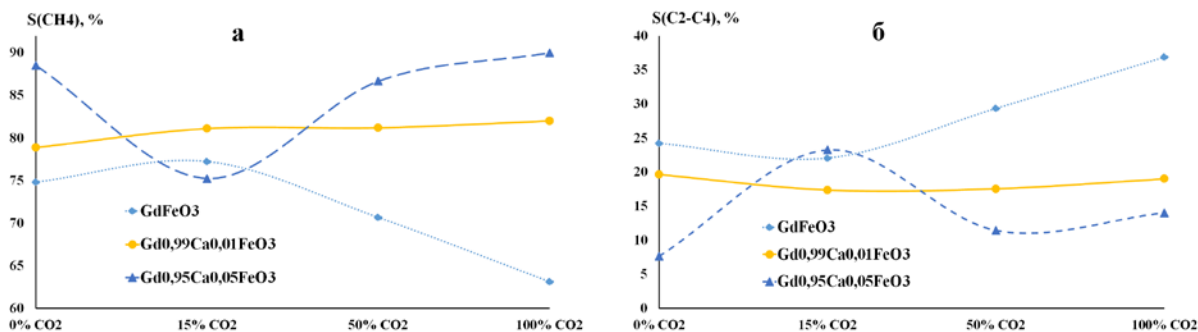


Рис. 3. Зависимости селективности по метану (а) и олефинам (б) от процентного содержания  $CO_2$  в реакционной смеси  $(CO:CO_2):H_2$  для чистого  $GdFeO_3$  и образцов, допированных кальцием, при 673 К

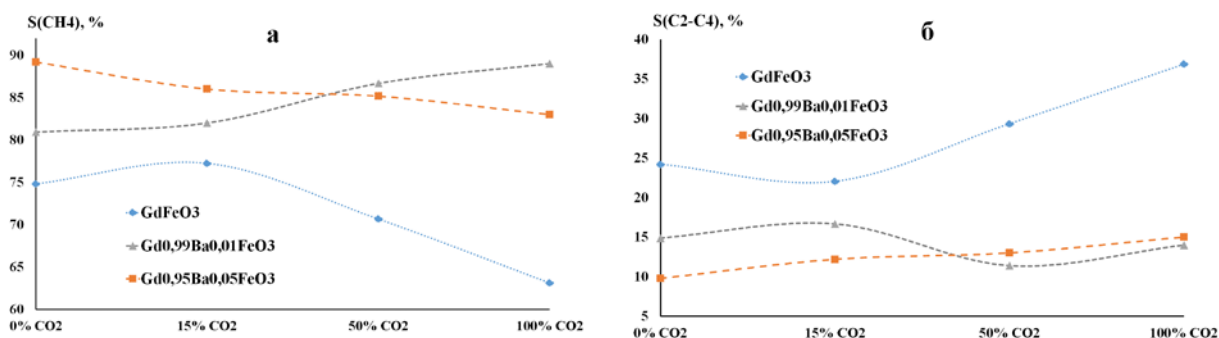


Рис. 4. Зависимости селективностей по метану (а) и олефинам (б) от процентного содержания  $CO_2$  в реакционной смеси  $(CO:CO_2):H_2$  для чистого  $GdFeO_3$  и образцов, допированных барием, при 673 К

Так для катализаторов  $Gd_{0,99}Ba_{0,01}FeO_3$  и  $Gd_{0,95}Ba_{0,05}FeO_3$  были получены похожие результаты. При этом несколько увеличивается селективность по метану и немного уменьшалась селективность по олефинам (в режиме  $CO_2:H_2=1:2$  селективность по метану равна 81 % и 89 %, соответственно; а в режиме  $(CO:CO_2):H_2 = (1:1):2$  она примерно равна 87 % и 85 %, соответственно). Селективность по олефинам в режиме  $CO:H_2=1:2$  была равна около 15 % и около 10 % соответственно, а в режиме  $(CO:CO_2):H_2 = (1:1):2$  – около 11 % и 13 % соответственно.

### Заключение

В ходе работы были синтезированы и изучены физико-химические и каталитические свойства сложных оксидов  $Gd_{1-x}(Ca/Ba)_xFeO_3$  ( $x=0; 0,01; 0,05$ ) в условиях гидрирования оксидов углерода. Была установлена корреляция между содержанием диоксида углерода и селективностью по метану и по олефинам: при увеличении содержания диоксида углерода в реакционной смеси селективность по метану уменьшалась в ряду  $5\%Ca/Ba > 1\%Ca/Ba > GdFeO_3$ ; селективность по олефинам увеличивалась в ряду  $5\%Ca \approx 5\%Ba > 1\%Ca > 1\%Ba > GdFeO_3$ .

*Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1).*

### Список литературы

1. Mahmoudi Hamid, Mahmoudi Maedeh, Doustdar Omid, Jahangiri Hessam, Tsolakis Athanasios, Gu Sai, LechWyszynski. A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation // *Biofuels Engineering*, 2017. v.2. №1. p.11-31.
2. O. Doustdar, M.L. Wyszynski, H. Mahmoudi, and A. Tsolakis, Enhancing the properties of Fischer-Tropsch fuel produced from syngas over Co/SiO<sub>2</sub> catalyst: Lubricity and Calorific Value // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. p. 12-92.
3. S. Gill, A. Tsolakis, K. Dearn, and J. Rodríguez-Fernández, Combustion characteristics and emissions of Fischer-Tropsch diesel fuels in IC engines // *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011. 37(4). p. 503-523.
4. A. Murugesan, C. Umarani, R. Subramanian, and N. Nedunchezian, Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines—A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009. 13(3). p. 653-662.

УДК 544.47

Нежадзаре Реза, Чередниченко А.Г.

## ПРИМЕНЕНИЕ ОЛЕАТА МЕДИ И ЖЕЛЕЗА ДЛЯ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА ПРОПАНА

Нежадзаре Реза - аспирант кафедры физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Чередниченко Александр Генрихович - доктор химических наук, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

*В работе были синтезированы олеаты меди и железа для использования в качестве прекурсоров при изготовлении катализаторов крекинга пропана. В качестве подложки для приготовления катализаторов был использован  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Катализаторы изготавливались методом пропитки носителя спиртовым раствором олеата металла с последующим прокаливанием материала при температуре 600 °C в течение 5 часов. Образующиеся при нагревании олеатов меди и железа наночастицы оксидов меди (CuO) и железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) катализируют крекинг пропана и других углеводородов. Применение синтезированных катализаторов в процессе крекинга пропана показало, что в интервале температур 400-800 °C основным продуктом реакции являются не олефины и метан, а водород. При этом во всех случаях наблюдались высокие значения конверсии пропана при селективности по водороду до 80,0 %. Синтезированные катализаторы могут быть использованы для целевого получения водорода из углеводородного сырья.*

**Ключевые слова:** гетерогенный катализ, переработка пропана, переработка природного газа, синтез олефинов, получение водорода.

## APPLICATION OF COPPER AND IRON OLEATE FOR SYNTHESIS OF PROPANE CRACKING CATALYSTS

Nejadzare Reza, Cherednichenko A.G.

Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya Street, Moscow, 117198, Russia

*In this work, copper and iron oleate were synthesized for use as precursors in the manufacture of propane cracking catalysts.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was used as a substrate for the preparation of catalysts. The catalysts were manufactured by impregnating the carrier with an alcoholic solution of metal oleate, followed by calcination of the material at a temperature of 600 °C for 5 hours. Nanoparticles of copper (CuO) and iron ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oxides formed during heating of copper and iron oleates catalyze the cracking of propane and other hydrocarbons. The use of synthesized catalysts in the process of propane cracking has shown that in the temperature range of 400-600 °C, the main reaction product is not olefins and methane, but hydrogen. At the same time, in all cases, high values of propane conversion were observed with hydrogen selectivity up to 80.0%. Synthesized catalysts can be used for the targeted production of hydrogen from hydrocarbon raw materials.*

**Keywords:** heterogeneous catalysis, propane refining, natural gas processing, synthesis of olefins, hydrogen production.

### Введение

Последствия негативного влияния техногенной деятельности человека на окружающую среду стимулирует научное сообщество искать пути для создания высокоэффективных безопасных технологий переработки ископаемого сырья [1]. Природный (ПГ) и попутный нефтяной газ (ПНГ) являются для промышленности источником углеводородного сырья, которое необходимо перерабатывать в другие продукты с высокой добавленной стоимостью. Сегодня процессы переработки нефти и природного газа невозможно себе представить без применения катализаторов. Именно использование каталитических технологий позволяет достигать высоких экономических и экологических показателей в процессах переработки различных углеводородов. Одним из важных целевых продуктов такой деятельности являются «легкие» олефины (этилен и пропилен), мировой спрос на

которые постоянно растет [2]. Одним из перспективных методов получения «легких» олефинов является процесс каталитического дегидрирования пропана. [3].

### Экспериментальная часть

Олеат меди и железа были синтезированы методом осаждения. Для этого, например, водно-спиртовые растворы (1:1) гидрата сульфата меди и олеиновой кислоты смешивали при температуре 25,0 °C. Полученную смесь перемешивали в течение 5 часов, полученный осадок фильтровали и несколько раз промывали смесью воды и этанола для удаления непрореагировавших реагентов. Затем полученный осадок сушили при 40,0 °C в течение 12 часов и прокаливали при температуре 600,0 °C в течение 5 часов. Для получения олеата железа в качестве исходного реагента использовали нитрат этого металла. Полученные таким образом порошки

оксидов меди и железа применяли в качестве катализатора в процессе каталитического крекинга пропана. Исследования реакции крекинга проводили по известной методике [2-4]. Определение состава полученных продуктов осуществляли при помощи газовой хроматографии.

### Обсуждение результатов

Согласно полученным данным, применение в качестве катализаторов оксидов меди и железа, синтезированных путем разложения олеатов соответствующих металлов и нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , привело к неожиданным результатам. В отличие от железосодержащих катализаторов, которые были получены путем пропитки аналогичного носителя или активированного угля солями меди и железа с последующим прокаливанием [4], синтезированные катализаторы позволили получить с высокой селективностью в качестве конечного продукта водород, а не «легкие» олефины (рис.1).

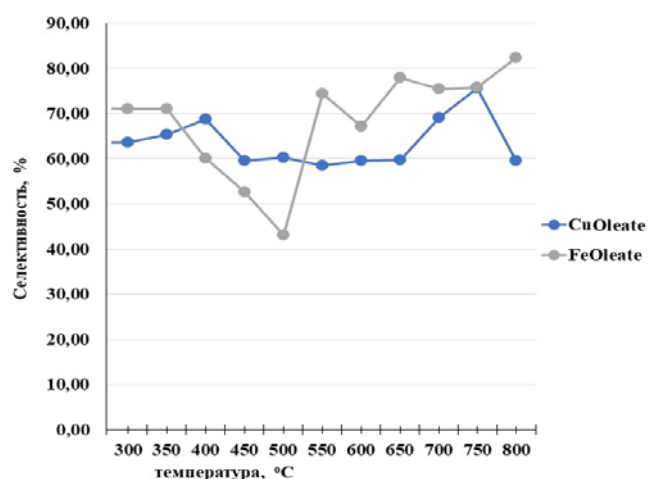


Рис. 1. Зависимость показателя селективности по водороду от температуры процесса.

При этом степень превращения пропана в интервале температур от 400 до 800 °C возрастала до 90 %, а селективность по водороду достигала величины более 80,0 % при суммарной селективности по «легким» олефинам менее 10,0 %.

### Заключение

В результате проведенных исследований было показано, что гетерогенные катализаторы синтезированные из олеатов меди и железа и нанесенные на оксид алюминия, использованный в качестве носителя, могут быть использованы для селективного получения водорода из пропана. При этом конверсия исходного сырья в конечные продукты реакции может достигать 90,0 % при селективности по водороду более 80,0 %. Полученный таким образом водород может быть использован в качестве экологически чистого вида топлива.

*Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.*

### Список литературы

1. Castanier, L.M., Brigham W.E. Upgrading of crude oil via in situ combustion // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2003. V. 39, № 1. P. 125-136.
2. Markova E.B., Kurilkin V.V., Cherednichenko A.G., Safir R.E., Sheshko T.F., Khozina E.V. Peculiarities of Dehydrogenation and Destruction of Propane in Transitional Catalytic Systems MeVOx (Me = La, Sm, Er) // Arabian Journal for Science and Engineering. 2021. № 46. P. 213–223.
3. Bohan Feng, Yue-Chang Wei, Wei-Yu Song, Chun-Ming Xu, A review on the structure-performance relationship of the catalysts during propane dehydrogenation reaction, Petroleum Science. 2022. V. 19. № 2. P. 819-838.  
<https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.09.015>.
4. Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г., Ахмедова Л.С., Аверина Ю.М., Серов Ю.М. Исследование процесса термокаталитического синтеза пропилена из пропана с использованием железосодержащих композиционных углеродных материалов // Вестник МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2021. № 4. С. 100-114.



УДК 544.47

Вукайлович К., Чередниченко А.Г., Маркова Е.Б.

ВЛИЯНИЕ КУБИЧЕСКОЙ И ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ  $ABO_3$  НА СТЕПЕНЬ КОНВЕРСИИ ПРОПАНА В РЕАКЦИЯХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

**Вукайлович Кристина** – студент магистратуры кафедры физической и коллоидной химии Российского университета Дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

**Чередниченко Александр Генрихович** - доктор химических наук, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов.

**Маркова Екатерина Борисовна** - кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

*В работе показано, что процесс неконтролируемого образования парниковых газов в результате техногенной деятельности человека является глобальной проблемой, угрожающей существованию человеческой цивилизации. Для решения этой проблемы необходимо сократить выбросы парниковых газов в атмосферу техногенного происхождения за счет разработки новых технологий их переработки. Одним из перспективных направлений переработки нефтяного попутного газа является каталитический крекинг пропана с получением в качестве ценных химических продуктов «легких» олефинов. Для решения этой проблемы предложено использовать в качестве катализаторов ванадиты редкоземельных металлов. Показано, что для наиболее селективного получения в качестве целевого продукта пропилена необходимо использовать катализатор ванадит гадолия. Применение для этих целей ванадита лантана приводит к получению смеси «легких» олефинов.*

**Ключевые слова:** каталитический крекинг пропана, гетерогенный катализ, соединения ванадия, редкоземельные металлы.

THE INFLUENCE OF THE CUBIC AND ORTHORHOMBIC STRUCTURE OF CATALYSTS  $ABO_3$  ON THE DEGREE OF CONVERSION OF PROPANE IN DEHYDROGENATION REACTIONS

Vukaylovich K., Cherednichenko A.G., Markova E.B.

Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya Street, Moscow, 117198, Russia

*The paper shows that the process of uncontrolled formation of greenhouse gases is a global problem that threatens the existence of human civilization. To solve this problem, it is necessary to reduce greenhouse gas emissions into the atmosphere of man-made origin through the development of new technologies for their processing. One of the promising directions of processing associated petroleum gas is the catalytic cracking of propane with the production of "light" olefins as valuable chemical products. To solve this problem, it is proposed to use vanadites of rare earth metals as catalysts. It is shown that for the most selective production of propylene as a target product, it is necessary to use a gadolinium vanadite catalyst. The use of lanthanum vanadite for these purposes leads to the production of a mixture of "light" olefins.*

**Keywords:** catalytic cracking of propane, heterogeneous catalysis, vanadium compounds, rare earth metals.

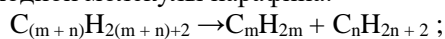
**Введение**

Техногенная деятельность человека, сжигание ископаемого топлива для выработки тепла, электроэнергии и промышленное развитие, неоднократно ассоциировалась с резким повышением температуры на нашей планете. Действительно, солнечное излучение поглощается поверхностью нашей планеты, а полученное тепло затем повторно выбрасывается в атмосферу и удерживается там в виде парниковых газов. Без присутствия парниковых газов средняя температура на планете была бы очень низкой, что доказывает необходимость наличия парникового эффекта для поддержания жизни на Земле [1]. Однако выброс парниковых газов в атмосферу из-за деятельности человека приводит к удерживанию большего количества тепла, чем необходимо. В результате происходит изменение климата, последствия которого мы наблюдаем каждый день [2].

Среди невозобновляемых сырьевых ресурсов попутный нефтяной газ (ПНГ) занимает заметное

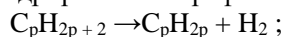
место и потенциально является важным ресурсом для энергетики и химической промышленности. Одним из перспективных вариантов переработки ПНГ непосредственно на удаленных месторождениях является прямой синтез изопарафиновых углеводородов или олефинов, которые могут транспортироваться для дальнейшего использования в другие регионы. Спрос на эту продукцию постоянно растет на мировом рынке и разработка эффективных технологий переработки ПНГ является актуальной задачей.

К сожалению, для реализации термокаталитических процессов крекинга насыщенных углеводородов приходится использовать высокие температуры. Для получения этилена, например, она составляет около 750 °С. Существует несколько путей образования олефинов. В первом случае происходит расщепление (крекинг) исходной молекулы парафина:



Во втором случае реализуется процесс

дегидрирования парафинового углеводорода:



Обе реакции являются эндотермическими и протекают с увеличением объема. Чтобы сместить равновесие в сторону расщепления сырья и образования олефинов, необходимо повысить температуру и снизить давление. Но если крекинг углеводородов происходит с заметной скоростью уже при температуре 700 °С, то вклад реакции дегидрирования в образование продуктов пиролиза становится заметным только при 800-850 °С. Решить проблему селективного получения определенных конечных продуктов можно при использовании специальных каталитических систем. Одним из возможных вариантов решения этой проблемы может быть использование ванадитов редкоземельных металлов в качестве катализаторов крекинга и дегидрирования предельных углеводородов. При этом в одном соединении будут объединены уникальные свойства редкоземельных металлов и в перовскитоподобной структуры циркониевого типа, что должно увеличить каталитическую активность и стабильность каталитической системы [4].

#### Обсуждение результатов

Согласно рентгенофазовому анализу для ванадитов редкоземельных металлов, основным компонентом является фаза со структурой первого гомолога серии Ролдесдена-Поппера ромбически искаженного перовскита. Все орторомбические перовскиты имеют пространственную группу D162h-P6, и деформация обусловлена смещением атома тяжелого лантанида в направлении оси «b», в то время как атомы переходного металла зафиксированы в центрах симметрии.

В ходе каталитических экспериментов было обнаружено, что образование кубической и орторомбической структуры способствует увеличению степени конверсии пропана и сдвигу температур крекинга в более низкую область. Реакция дегидрирования может протекать в этом случае с селективностью по пропилену до 90% при температурах до 700 К. Так применение GdVO<sub>3</sub> приводит к сдвигу степени превращения в область каталитических температур 700 - 900 К с преобладанием реакции, при этом селективность дегидрирования составляет 80 % (рис. 1).

В случае применения в качестве катализатора LaVO<sub>3</sub> реакция крекинга протекает параллельно с дегидрированием при одних и тех же температурных условиях, что приводит к снижению показателей селективности по пропилену до 40 % с одновременным увеличением выхода этилена до 35 % (рис. 1). Еще более заметный эффект по смещению

реакции в низкотемпературную область наблюдается при использовании в качестве катализатора ванадита самария SmVO<sub>3</sub>.

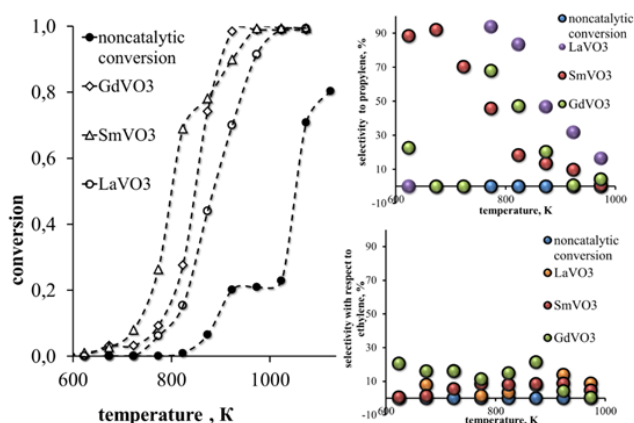


Рис. 1. Основные показатели процесса каталитического дегидрирования пропана

#### Заключение

В результате проведенных исследований было показано, что в случае применения ванадитов редкоземельных металлов в термокatalитической переработке пропана, который является одним из компонентов попутного нефтяного газа, изменение состава и строения катализатора приводит к снижению температуры процесса и изменению его технологических характеристик. Так для наиболее селективного получения в качестве целевого продукта пропилена необходимо использовать катализатор ванадит гадолия. Применение для этих целей ванадита лантана приводит к получению смеси «легких» олефинов.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

#### Список литературы

1. Loginov V.F., Brovka Yu.A. Extreme climatic phenomena: spatial and temporal patterns of their changes and prerequisites for forecasting. Minsk.: Belniz Ecology. 2012. 130 p.
2. Karol I.L., Kiselev A.A., Frolkis V.A. Radiation indices of climate-forming factors and their estimates under anthropogenic climate changes // Meteorology and hydrology. 2012. № 5. P. 15-28.
3. Dolenko G.N. Concepts of modern natural science. Novosibirsk.: 2017. 264 p.
4. Markova E.B., Lyadov A.S., Kurilkin V.V. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. V. 90, № 9, P. 1754-1759.

УДК 544.47

Осман М.Е., Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г., Коган В.М.

СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ  $\text{CoMoS}_2$ 

Осман М.Е. – аспирант кафедры физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Шешко Т.Ф. – к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Чередниченко Александр Генрихович – д.х.н., заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Коган В.М. – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией катализа ИОХ РАН имени Н.Д. Зелинского, Россия, Москва 119991, Ленинский проспект, д. 47.

*В ходе проведенного исследования является было изучено влияние текстурных характеристик носителей и материалов на основе  $\text{K-CoMoS}_2$  на их каталитические характеристики в синтезе алифатических спиртов из синтез-газа. Для получения высоких технологических показателей процесса были объединены полезные характеристики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и углерода путем нанесения соответствующего углеродного покрытия на поверхность неорганического носителя. Для синтеза алифатических спиртов из синтез-газа с применением модифицированных калием катализаторов  $\text{K-CoMoS}_2$  удалось получить высокий выход алифатических спиртов C2-C3.*

**Ключевые слова:** синтез алифатических спиртов, гетерогенный катализ, синтез-газ, K-модифицированные катализаторы  $\text{CoMoS}_2$ , углеродсодержащие материалы.

SYNTHESIS OF ALIPHATIC ALCOHOLS FROM SYNTHESIS GAS OVER A MODIFIED  $\text{CoMoS}_2$  CATALYSTOsman M.E.,<sup>1</sup> Sheshko T.F.,<sup>1</sup> Cherednichenko A.G.,<sup>1</sup> Kogan V.M.<sup>2</sup><sup>1</sup>Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya Street, Moscow, 117198, Russia<sup>2</sup>Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 47 Leninky st., Moscow, 119991, Russia

*During the conducted research, the influence of textural characteristics of carriers and materials based on  $\text{K-CoMoS}_2$  on their catalytic characteristics in the synthesis of aliphatic alcohols from synthesis gas was studied. To obtain high technological parameters of the process, the useful characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and carbon were combined by applying an appropriate carbon coating to the surface of the inorganic carrier. For the synthesis of aliphatic alcohols from synthesis gas using potassium-modified catalysts  $\text{K-CoMoS}_2$ , it was possible to obtain a high yield of aliphatic alcohols C2-C3.*

**Keywords:** synthesis of aliphatic alcohols, heterogeneous catalysis, synthesis gas, K-modified  $\text{CoMoS}_2$  catalysts, carbon-containing materials.

**Введение**

Разработка катализаторов на основе сульфида молибдена для производства алифатических спиртов из синтез-газа привлекает интерес как академических, так и промышленных исследователей по нескольким причинам. Спирты широко применяются в качестве исходных продуктов для получения различных материалов для разнообразных отраслей промышленности. Например, смесь алифатических спиртов может быть использована без разделения в качестве добавки в моторное топливо с целью увеличения октанового числа автомобильного бензина и уменьшения токсичных выбросов  $\text{NO}_x$ , CO и высокомолекулярных ароматических соединений. Исходный синтез-газ может быть получен из угля, попутного нефтяного газа или биомассы. При этом он может содержать достаточно большое количество сернистых соединений, таких как сероводород, сероуглерод, меркаптаны и тиофены. Коммерческие оксидные катализаторы быстро теряют свою активность в присутствии даже очень малых концентраций серосодержащих соединений.

Катализаторы на основе сульфидов переходных металлов не чувствительны к такому отравлению. Таким образом, модифицированный калием катализатор  $\text{CoMoS}_2$  является перспективной каталитической системой для синтеза алифатических спиртов из синтез-газа [1].

**Экспериментальная часть**

Катализаторы  $\text{K-CoMoS}_2$ , нанесенные на углеродсодержащие материалы с различными текстурными характеристиками, были изготовлены по разработанным ранее методикам и протестированы для синтеза алифатических спиртов из синтез-газа. Полученные результаты были сравнены с характеристиками аналогичных катализаторов на основе оксида алюминия. В качестве носителей использовались  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , оксид алюминия с аморфным углеродным и графеновым покрытием (ССА, GCA). Для изучения состава и строения носителей и нанесенных катализаторов  $\text{K-CoMoS}_2$  использовали сканирующую электронную микроскопию (SEM), просвечивающую электронную микроскопию (TEM), рентгенофлуоресценцию

(XRF), УФ-спектральный анализ адсорбции пиридина и физическую абсорбцию  $N_2$ .

Эффективность применения  $\gamma-Al_2O_3$  в синтезе спиртов из синтез-газа с участием катализатора  $K-CoMoS_2$  улучшается после покрытия носителя аморфным углеродом и графеном, поскольку

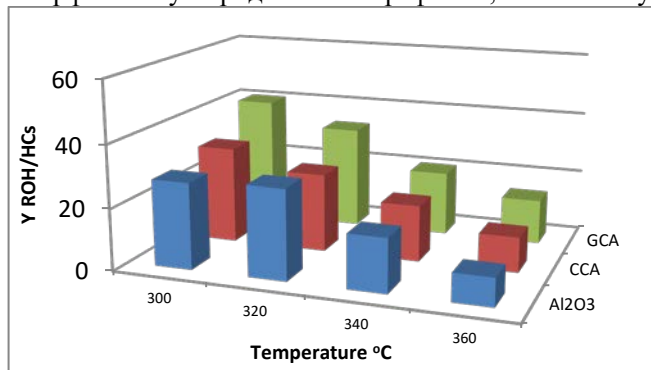


Рис. 1. Соотношение выхода спирта и углеводородов катализаторов, нанесенных на  $Al_2O_3$ , СА и GCA.

Содержание графена в образце GCA показывает положительную корреляцию с содержанием CO, тогда как оптимальное массовое содержание аморфного углерода в образце СА для было определено нами ранее [1]. Было установлено, что углерод не покрывает поверхность оксида алюминия равномерно, если его содержание ниже 5 %, поскольку органические предшественники предпочтительно адсорбируются на участках Льюиса и блокируют их. Максимальное соотношение между спиртами и углеводородами в продуктах реакции наблюдалось при содержании углерода 1,2% как в образце СА, так и в катализаторе GCA. При этом максимальный выход алифатических спиртов

углеродные материалы уменьшают взаимодействие между оксидом алюминия и активной фазой. Этот эффект также уменьшает выход углеводородов, образующихся за счет реакции гидрирования (рис. 1 и 2).

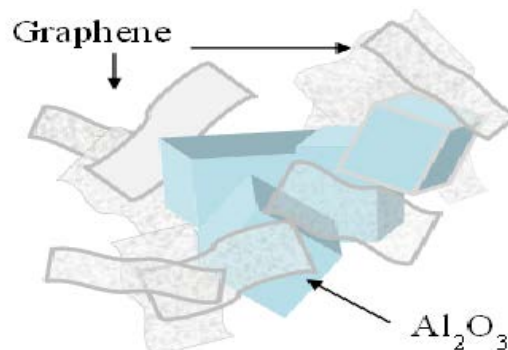


Рис. 2. Роль графена в GCA для превращения синтез-газа с помощью катализатора  $K-CoMoS_2$  в алифатические спирты

наблюдался в случае каталитических систем, сформированных на носителе, покрытом графеном (рис. 1).

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

#### Список литературы

1. Dorokhov V.S., Kamorin M.A., Rozhdestvenskaya N.N., Kogan V.M. // С. R. Chimie. 2016. № 19. P. 1184-1196.
2. Surisetty V.R., Dalai A. K. Kozinski // App. Catal. A: General. 2011. V.393. P. 50–58.

УДК 544.47

Дифеко Т.Д., Максимов В.В., Чередниченко А.Г., Коган В. М.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АКТИВНОЙ ФАЗЫ И МАТЕРИАЛОВ-НОСИТЕЛЕЙ НА (K)(Co)MoS<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА В РАЗЛИЧНЫЕ ОКСИГЕНАТЫ

Дифеко Т.Д. – аспирант кафедры физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Максимов В.В. – к.х.н., научный сотрудник лаборатории катализа ИОХ РАН имени Н.Д. Зелинского, Россия, Москва 119991, Ленинский проспект, д. 47.

Чередниченко Александр Генрихович – д.х.н., заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Коган В.М. – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией катализа ИОХ РАН имени Н.Д. Зелинского, Россия, Москва 119991, Ленинский проспект, д. 47.

В работе исследованы каталитические свойства гетерогенных систем для синтеза из этанола известных коммерческих продуктов, включая этилацетат, ацетальдегид, высшие спирты и другие кислородсодержащие химические соединения. Показано влияние текстурных свойств поверхности активированных углей (AC) и реакционной атмосферы (He и H<sub>2</sub>) на каталитическую активность и получаемые продукты синтеза при использовании K-CoMoS<sub>2</sub> в качестве материала для формирования активных центров. Установлена взаимосвязь «состав-свойства-активность» для синтезированных катализаторов.

**Ключевые слова:** синтез кислородсодержащих соединений, гетерогенный катализ, K-модифицированные катализаторы CoMoS<sub>2</sub>, активированные угли.

THE EFFECT OF ACTIVE PHASE COMPOSITION AND SUPPORT MATERIALS ON (K)(Co)MoS<sub>2</sub> CATALYSTS FOR ETHANOL CONVERSION INTO VARIOUS OXYGENATESDipheko T.D.,<sup>1</sup> Maksimov V.V.,<sup>2</sup> Cherednichenko A.G.,<sup>1</sup> Kogan V. M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya Street, Moscow, 117198, Russia

<sup>2</sup>Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 47 Leninsky st., Moscow, 119991, Russia

The catalytic properties of heterogeneous systems for the synthesis of well-known commercial products from ethanol, including ethyl acetate, acetaldehyde, higher alcohols, and other oxygen-containing chemical compounds, were investigated. The effect of the texture properties of the surface of activated carbons (AC) and the reaction atmosphere (He and H<sub>2</sub>) on the catalytic activity and the resulting synthesis products when using K-CoMoS<sub>2</sub> as a material for the formation of active centers is shown. The relationship «composition-properties-activity» for synthesized catalysts has been established.

**Keywords:** synthesis of oxygen-containing compounds, heterogeneous catalysis, K-modified CoMoS<sub>2</sub> catalysts, activated carbons.

**Введение**

Благодаря высокой доступности и низкой стоимости этанол является востребованным для производства различных химических веществ исходным продуктом, который синтезируется из синтез-газа на катализаторах, содержащих MoS<sub>2</sub>. Он используется в качестве добавки к топливу для повышения октанового числа топлива, что также приводит к снижению выбросов CO<sub>2</sub> и уменьшению содержания парниковых газов в атмосфере. Исследование процессов превращения этанола в другие химические продукты, обладающие добавочной стоимостью, является актуальной задачей.

**Экспериментальная часть**

Для исследования реакции превращения этанола в различные оксигенаты были синтезированы каталитические системы (K)-(Co)MoS<sub>2</sub>, нанесенные на различные носители из гранулированного активированного угля и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. K-модифицированные

и совместно промотированные катализаторы MoS<sub>2</sub> получали с использованием коммерческих пористых носителей: чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с углеродным покрытием (ССА) и гранулированных микропористых активированных углей. Эксперименты проводили на каталитической установке с неподвижным слоем катализатора, позволяющей устанавливать и поддерживать необходимый температурный режим процесса. Продукты синтеза анализировали с помощью метода газовой хроматографии [1].

**Обсуждение результатов**

Результаты исследований показали, что активные компоненты (MoS<sub>2</sub>, CoMoS<sub>2</sub>, KMoS<sub>2</sub> и K-CoMoS<sub>2</sub>) катализаторов оказывают существенное влияние на ход реакции и состав получаемых продуктов. Так сравнению с эталонными образцами MoS<sub>2</sub>/AC и CoMoS<sub>2</sub>/AC добавление ионов калия снизило активность катализатора (рис 1а). Присутствие атома кобальта в качестве промотора и

щелочного металла ингибировало как дегидратацию этанола этилен, так и межмолекулярную дегидратацию в диэтиловый эфир. При этом введение калия в состав катализатора способствовало синтезу спиртов (НАС) и других оксигенатов, а также вызывало увеличение доли жидких соединений в конечных продуктах реакции.

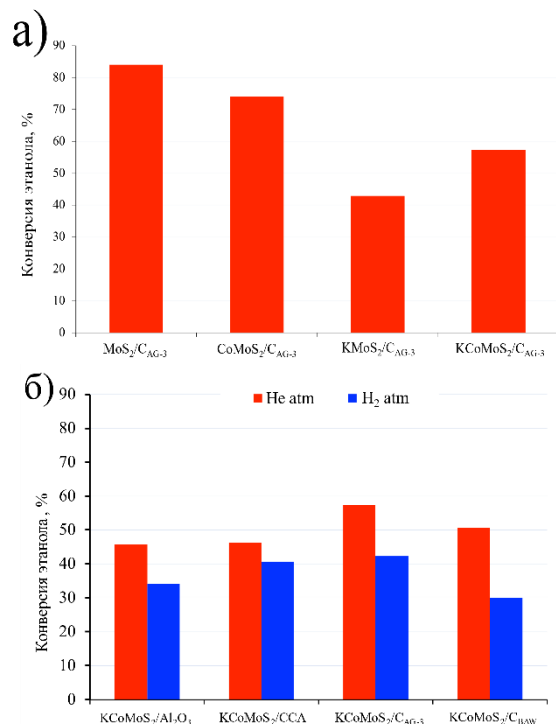


Рис 1: Зависимость конверсии этанола от: а) состава активной фазы и б) материала носителя

На рис. 1б показано, что катализаторы, нанесенные на гранулированный активированный уголь АС, проявили более высокую активность, чем катализаторы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При проведении изучаемого процесса в различных газовых средах было показано, что показатели селективности по оксигенатам были выше в атмосфере He, чем в атмосфере H<sub>2</sub>.

### Заключение

В ходе проведенных исследований было определено влияние состава активной фазы катализатора и природы носителя на особенности превращения этилового спирта в различные кислородсодержащие соединения. Показано, что включение К в состав (Co)MoS<sub>2</sub> увеличивает селективность в отношении спиртов C<sub>3+</sub> и других оксигенатов, повышает выход жидких продуктов и ингибирует дегидратацию этанола в этилен и межмолекулярную дегидратацию в диэтиловый эфир. Показано, что по эффективности катализаторы на углеродной основе с высокой площадью поверхности и микропористостью превосходят катализаторы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а многослойные кристаллиты в катализаторах на основе активированного угля увеличивают выход оксигенатов.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

### Список литературы

1. J.M. Christensen, P.M. Mortensen, R. Trane, P.A. Jensen, A.D. Jensen. // *Applied Catalysis A: General*. 2009. 366. P. 29–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.06.034>
2. V.S. Dorokhov, E.A. Permyakov, P.A. Nikulshin, V.V. Maximov, V.M. Kogan // *Journal of Catalysis*. 2016. V.344. P. 841–853. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.08.005>
3. V.S. Dorokhov, M.A. Kamorin, N.N. Rozhdestvenskaya, V.M. Kogan. // *C. R. Chimie*. 2016. V.19. P. 1184–1193. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.11.018>
4. S. Zaman, K.J. Smith // *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. 2012. V.54. P. 41–132. <https://doi.org/10.1080/01614940.2012.627224>
5. T. Riitonen, V. Eta, S. Hyvärinen, L.J. Jönsson, J.P. Mikkola // *Advances in Chemical Engineering*. 2013. V.42. P. 1–73. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386505-2.00001-8>

УДК 666.655

Войтович И.И., Конкин Н.Р., Липинская Е.В., Торопыгина Е.В., Попова Н.А., Вартанян М.А.

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ПОРОШКОВ СИСТЕМ $ZrO_2 - Al_2O_3$ И $ZrO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕР-СОЛЕВЫМ СПОСОБОМ

**Войтович Илья Игоревич**, студент 2 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева

**Конкин Никита Романович**, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Липинская Екатерина Владленовна**, студент 2 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Торопыгина Елизавета Вячеславовна**, студент 2 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Попова Нелля Александровна**, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Вартанян Мария Александровна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров e-mail: mariavartanyan@mail.ru.

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

*В статье выполнен сравнительный анализ ультрадисперсных порошков систем  $ZrO_2-Al_2O_3$  и  $ZrO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$ , полученных полимер-солевым способом, на основе данных об их фазовом составе, морфологии частиц и однородности распределения компонентов.*

**Ключевые слова:** спекающие эвтектические добавки, полимер-солевой синтез.

## COMPARATIVE DESCRIPTION OF CARBON NANOTUBES OBTAINED ON VARIOUS CATALYSTS

Voytovich I.I., Konkin N.R., Lipinskaya E.V., Toropygina E.V., Popova N.A., Vartanyan M.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The paper presents a comparative analysis of ultra-fine powders made by polymer-salt-technique in  $ZrO_2-Al_2O_3$  and  $ZrO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$  systems based on phase composition, particle morphology and chemical homogeneity.*

**Key words:** sintering eutectic aids, polymer-salt synthesis.

### Введение

Одной из важнейших задач современного машиностроения является создание новых материалов, которые обеспечивают наиболее высокие показатели различных характеристик. Главным потребителем высокотехнологичных материалов является аэрокосмическая промышленность. Материалы, которые применяются в ней имеют высокие показатели ключевых характеристик, однако их получение всегда связано с высоким уровнем затрат на производство. Эта проблема является существенным ограничителем на пути прогресса данной сферы, поэтому получение более дешёвых и технологичных материалов можно считать приоритетной задачей.

Карбид кремния является одним из главных материалов, применяемых на сегодняшний день. Керамика на основе карбида кремния находит своё применение во многих областях, в том числе и в авиастроении. Создание термостойкой керамики из SiC связано с большими затратами энергии и использованием сложного оборудования, поэтому для снижения стоимости используются различные спекающие добавки, которые способствуют созданию объёмно-связанной структуры и защиты его от окисления в рабочих условиях. Одной из наиболее перспективных добавок является эвтектика системы  $ZrO_2 - Al_2O_3$  (см. рис. 1 [1]).

Для эффективного снижения температуры обжига керамики из карбида кремния и формирования прочной плотной и равномерной структуры требуется введение добавки в форме ультрадисперсных порошков, устойчивых к агрегации. Решить эту проблему может использование химических методов получения добавок, однако для их практического применения необходимо обеспечить воспроизводимость фазового и гранулометрического состава порошков, а также постоянство и однородность распределения компонентов по их объёму.

### Экспериментальная часть

В качестве модельных в работе рассматривали два состава:  $ZrO_2 - Al_2O_3$  и  $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$ , отвечающих эвтектике с точкой плавления 1845 °C (рис. 1). В качестве способа синтеза использовали модифицированный золь-гель метод, основанный на получении полимерно-солевой системы с помощью СВЧ-сушки водного раствора [2]. Преимуществом данного метода является высокая степень однородности полученного порошка, малый размер частиц, а также их высокая активность при сохранении агрегативной устойчивости.

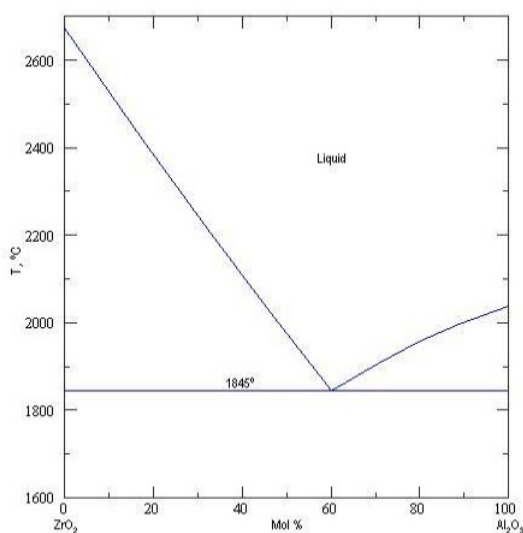


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $Al_2O_3 - ZrO_2$  [1]

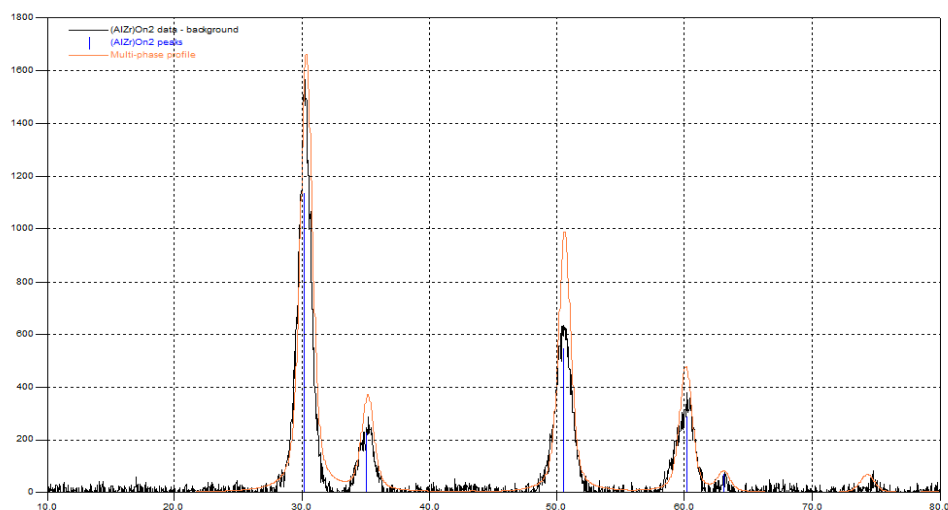
В качестве исходных веществ использовали хлориды алюминия и иттрия, оксихлорид циркония (все – марки «ч»), а также поливинилпирролидон марки К-30. Исходные вещества совместно растворяли в дистиллированной воде, а после высушивали и прокаливали в электрической

муфельной печи в интервале температур 650 – 850°C. Режим термической обработки составляли на основе результатов дифференциально-термического анализа. Характеристики полученных порошков определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА), оптической микроскопии (иммерсионный метод) и сканирующей электронной микроскопии.

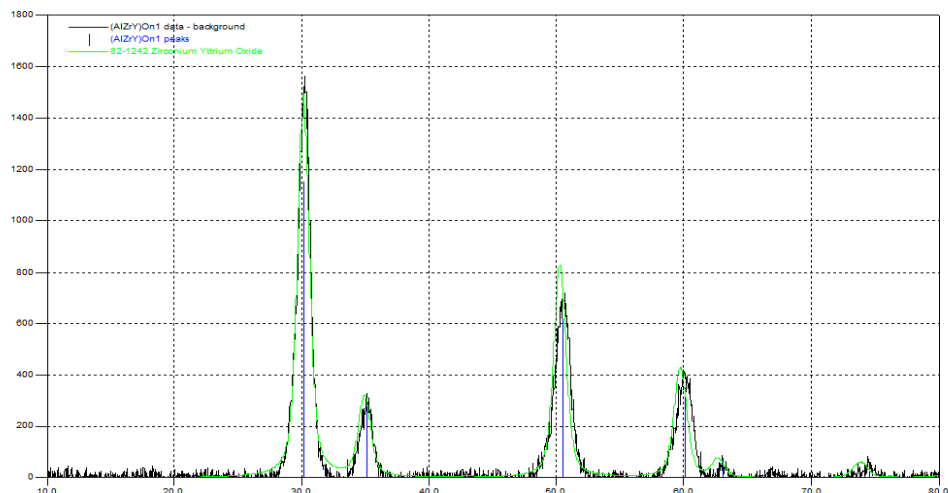
#### Обсуждение результатов

По данным РФА (рис. 2, а) и оптической микроскопии, в двойной системе полностью отсутствуют как исходные вещества, так и промежуточные продукты синтеза. Оксид алюминия полностью находится в высокотемпературной  $\alpha$ -форме, что свидетельствует о существенном снижении температуры данного полиморфного превращения. Диоксид циркония присутствует в виде метастабильной низкотемпературной  $t$ -фазы без признаков стабилизации.

В тройной системе  $ZrO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3$  наблюдается отсутствие взаимодействия между оксидами алюминия и иттрия. Оксид иттрия полностью взаимодействует с диоксидом циркония, образуя твердый раствор и стабилизируя его в тетрагональной ( $t'$ ) и кубической ( $c'$ ) фазах, с преобладанием последней (рис. 2, б). Оксид алюминия находится в низкотемпературной  $\gamma$ -форме.



а



б

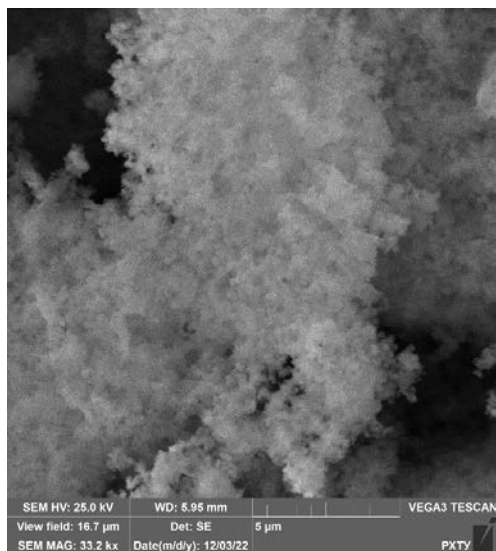
Рис. 2. Дифракционные кривые порошков системы  $ZrO_2 - Al_2O_3$  (а) и  $ZrO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3$  (б)



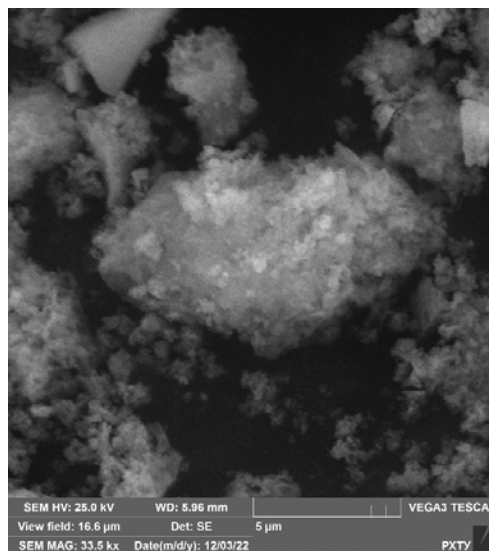
На дифракционных кривых обоих составов наблюдается характерное для наноразмерных порошковых объектов уширение пиков, что подтверждается и результатами СЭМ (рис. 3). Однако структура порошков имеет существенные различия.

Порошок двойной системы слабоагрегирован и состоит из рыхлых непрочных агрегатов из кристаллитов размером  $\ll 1$  мкм. Это, по-видимому,

является следствием полиморфных переходов, сопровождающих процесс синтеза. Такой порошок может быть использован для изготовления керамики с высокой термической стойкостью, поскольку обратимые полиморфные переходы диоксида циркония обеспечат формирование микротрещиноватой структуры.



а



б

Рис. 3. Микроструктура порошков системы  $ZrO_2-Al_2O_3$  (а) и  $ZrO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$  (б). Увеличение  $\times 33000$

Образец системы  $ZrO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$  также состоит из кристаллитами субмикронного размера, однако здесь из них формируются плотные агрегаты размером до 10 мкм. Это свидетельствует о высокой активности данного состава к спеканию вследствие формирования твердого раствора  $ZrO_2(Y_2O_3)$ ; такие порошки могут найти применение для производства особопрочных и износостойких керамических материалов.

#### Список литературы

1. Phase Equilibria Diagram Database 3.1.0 [сайт]. URL: <http://www.ceramics.org/phase3reg>.
2. Maria Vartanyan, Ilya Voytovich, Irina Gorbunova, Nikolay Makarov. Preparation and Structural Characterization of Complex Oxide Eutectic Precursors from Polymer-Salt Xerogels Obtained by Microwave-Assisted Drying // Materials. 2020. No. 13(8). Art. No. 1808. <https://doi.org/10.3390/ma13081808>.

УДК 662.352:662.311.11

Грек А.А.

## ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОХОВ И БАЛЛИСТИЧНЫХ ТОПЛИВ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ С ВЫСОКОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

**Грек Анастасия Александровна**, научный сотрудник, e-mail: faennochka@mail.ru

Военная академия ракетных войск стратегического назначения имени Петра Великого, 143900 Россия, г. Балашиха, ул. Карбышева, д.8

*Установлено, что гетероциклические соединения азота, в частности, на основе политриазола могут являться структурно-механической основой порохов. Осуществлен синтез ряда полинитротриазолов, определены их основные характеристики и показано, что политриазолы могут рассматриваться как потенциальные компоненты порохов и баллистических твердых топлив, для замены нитратов целлюлозы и существенно увеличивать их энергетические характеристики. При этом следует учесть, что процесс отработки методик синтеза, модификации и определения свойств таких веществ с высокой энергетической плотностью, а также экспериментальная отработка рецептур порохов и баллистических твердых топлив на их основе являются длительными и ресурсозатратными, однако потенциальный положительный результат может быть заслуживающим внимания.*

**Ключевые слова:** порох, баллистическое твердое топливо, синтез политриазолов, нитрат целлюлозы, модификация свойств пороха.

## INCREASING THE ENERGY CHARACTERISTICS OF GUNPOWDER AND BALLISTIC FUELS BY USING SUBSTANCES WITH HIGH ENERGY DENSITY

Grek A.A.

Military Academy of Strategic Missile Forces named after Peter the Great, Russia, Balashikha

*It is established that heterocyclic nitrogen compounds, in particular, based on polytriazole, can be the structural and mechanical basis of gunpowders. A number of poly-nitrotriazoles were synthesized, their main characteristics were determined and it was shown that polytriazoles can be considered as potential components of gunpowders and ballistic solid fuels to replace cellulose nitrates and significantly increase their energy characteristics. At the same time, it should be taken into account that the process of testing methods for the synthesis, modification and determination of the properties of such substances with high energy density, as well as experimental testing of formulations of gunpowder and ballistic solid fuels based on them are long and resource-intensive, but the potential positive result may be noteworthy.*

**Keywords:** gunpowder, ballistite solid fuel, synthesis of polytriazole, cellulose nitrate, modification of gunpowder properties

Создание и совершенствование свойств нитроцеллюлозных порохов и баллистических твердых топлив (БТТ) имеет более чем вековую историю. На протяжении всего этого периода времени интересы обеспечения национальной безопасности России в военной области, определяющие стратегические цели и текущие задачи внутренней и внешней политики, требовали устойчивого снабжения материальными ресурсами и поддержания на достаточном уровне военно-технического потенциала военной организации государства, обеспечиваемого, в том числе, производством, надежностью и бесперебойностью поставок в войска нитроцеллюлозных порохов и БТТ, изготавливаемых на основе отечественной сырьевой и производственной базы.

Пороха (пироксилиновые, баллистические, сферические и другие) являются основой метательных зарядов для стрелкового, артиллерийского и ракетного вооружения. Состоят из пластифицированных нитроглицерином (НГЦ) нитратов целлюлозы (НЦ), дополнительных пластификаторов, модификаторов горения и технологических добавок.

В настоящее время, существует проблема обеспечения сырьевой базы для производства порохов и БТТ, так как на территории России отсутствуют условия для производства основного источника сырья –

хлопковой целлюлозы (ХЦ), чем обусловлена зависимость от ее поставок из зарубежных источников.

В связи с этим, продолжают поиски альтернативных источников сырья обеспечивающих получение целлюлозы с заданными физико-химическими и структурными свойствами [1].

Существуют несколько направлений решения данной проблемы, к числу которых следует, прежде всего, отнести:

- использование альтернативных источников природного сырья для получения НЦ;
- замена ХЦ на ее синтетические аналоги или другие полимеры.

Первое направление – применение альтернативных источников сырья таких как: древесина [2], пеньковое волокно [3], плодовые оболочки овса [4], нарконесодержащая конопля [5], лубяные волокна, в частности, льняной целлюлозы [6], солома злаковых культур [7] и др. Общим недостатком перечисленных источников сырья является нестабильность их физико-химических и структурных свойств, зависящих от многих факторов природного характера (погодные условия, химический состав и структура почвы и др.). Кроме того, одним из отрицательных факторов, определяющих экономические показатели производства как целлюлозы, так и ее нитратов, является материальный баланс нитрации и

кислотоотжима, влияющий на расход кислот, производительность технологического оборудования и образование большого количества опасных отходов.

Использование для производства порохов и баллистических топлив НЦ, полученных из различных сырьевых источников, не позволяет решить главную задачу – увеличение их энергетических характеристик для повышения эффективности образцов вооружения.

Целью работы являлось: создание предпосылок для решения проблемы сырьевого обеспечения производства порохов и БТТ, и оценка возможности повышения их энергетических характеристик путем использования в рецептурах новых компонентов, в том числе веществ с высокой энергетической плотностью.

Первым этапом работы являлась оценка характеристик синтетической целлюлозы (СЦ) и возможности получения ее нитратов. Способ получения СЦ описан в работе [8]. Образцы СЦ предоставлены авторами разработки. Исследование СЦ осуществлялось совместно с сотрудниками Казанского национального исследовательского технологического университета. Сравнительные характеристики СЦ, ХЦ и других видов целлюлозы – льняной целлюлозы (ЛЦ) и листовой пеньковой целлюлозы (ПЦ) представлены в таблице 1 [9].

Таблица 1. Сравнительные характеристики различных видов целлюлозы

Наименование показателя	Вид целлюлозы			
	СЦ	ХЦ	ПЦ	ЛЦ
Массовая доля $\alpha$ -целлюлозы, %	99,4	97,5-98,5	92-94	88-95
Массовая доля остаточного лигнина, %	-	-	0,1	0,1
Динамическая вязкость, МПа·с	15-70	35	8-10	15-25
Массовая доля золь, % не более	0,24	0,25	0,1	0,2
Степень полимеризации	3140	2500-3500	500-600	3300-4300
Смачиваемость, г	60-70	140-150	-	100-140

Результат исследований показал, что СЦ по своим показателям качества не уступает известным видам целлюлозы на основе природного сырья. Были исследованы структурные свойства синтетической целлюлозы и нитрата целлюлозы на ее основе. Показано, что по структурным параметрам СЦ идентична структуре модифицированной высоковязкой ХЦ. Экспериментальным путем подтверждено, что исследованная СЦ характеризуется содержанием альфа-целлюлозы не менее 99,4% и предполагает использование в процессе нитрования более жестких режимов, нежели в случае этерификации ХЦ. Показана принципиальная возможность получения НЦ с содержанием азота не менее 13,4 % на основе СЦ.

На втором этапе работ проведен анализ возможности использования синтетических

органических соединений с высокими значениями энтальпии образования и плотности (веществ с высокой энергетической плотностью – ВВЭП) в качестве компонентов порохов и БТТ.

Существенный вклад в энтальпию образования таких веществ вносят функциональные группы и энергетические связи в молекулах этих веществ. Определяющим аспектом при выборе структуры ВВЭП явилось наличие в структуре эксплозифорных групп таких как, (-C-NO<sub>3</sub>), нитраминные (-N-NO<sub>2</sub>), нитрозфирные (-O-NO<sub>2</sub>), азидные (-N<sub>3</sub>), триазольные, тетразольные. Установлено, что состояние современных исследований гетероциклических соединений группы СНО свидетельствует о том, что наиболее перспективными являются гетероциклические соединения азота [10-12], в частности, на основе политриазола (ПТ). Это объясняется тем, что энергетические характеристики составов на их основе при горении складываются из близких по величине вкладов внутренней энергии и теплоты окислительно-восстановительных превращений [13].

Для оценки возможности улучшения энергетических показателей порохов и БТТ совместно с Институтом органической химии им. Н.Д. Зелинского осуществлен синтез ряда полимеров на основе триазола, определены их основные характеристики – энтальпия образования ( $\Delta H_f^0$ ), плотность ( $\rho$ ), коэффициент обеспеченности окислительными элементами ( $\alpha$ ) (таблица 2).

Таблица 2. Характеристики синтезированных полинитротриазолов (ПТ) различной структуры

Индекс	Брутто-формула	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta H_f^0$ , кДж/кг	$\alpha$
ПТ-1	[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> ] <sub>n</sub>	1,78	949	0,30
ПТ-2	[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> ] <sub>n</sub>	1,90	1168	0,40
ПТ-3	[C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> ] <sub>n</sub>	1,603	538	0,21
ПТ-4	[C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>12</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>n</sub>	1,609	988	0,19
ПТ-5	[C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> ] <sub>n</sub>	1,577	273	0,29

Характерной особенностью синтезированных ПТ является достаточно широкий диапазон изменения энтальпии образования, плотности и коэффициента обеспеченности окислительными элементами  $\alpha$ . Это дало возможность исследовать закономерности влияния состава и структуры таких соединений на энергетические характеристики порохов и БТТ и рассмотреть целесообразность их использования в других видах ЭКС, например, для газогенерирующих зарядов перспективных прямоточных воздушно-реактивных двигателей [14].

Показано, что применительно к нитроцеллюлозным баллистическим порохам замена НЦ на ПТ в бинарных системах – полимер/пластификатор, в качестве которого выступает НГЦ. Система ПТ/НГЦ позволяет существенно (на 5-10%) увеличить термодинамический удельный импульс ( $I_{уд}$ ), а объемный импульс ( $I_{об}$ ) на 7-8%. При этом, имеется возможность в достаточно широких пределах изменять соотношение ПТ/НГЦ, что позволяет более гибко подходить к формированию рецептуры пороха (рисунок 1) [15].

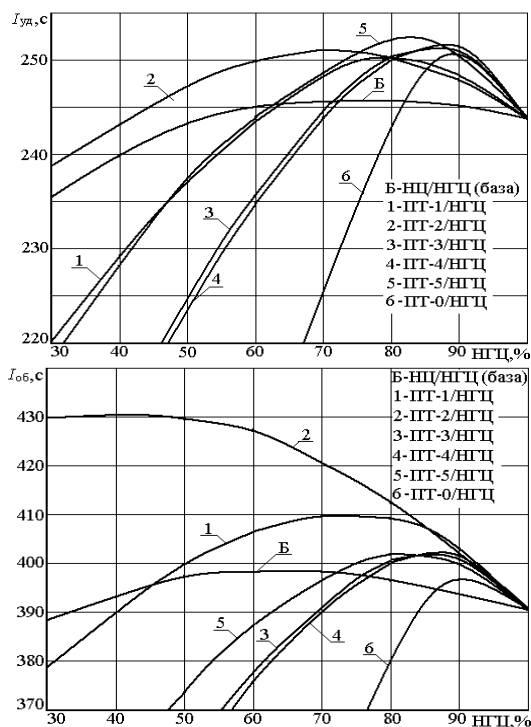


Рисунок 1. Зависимости удельного и объёмного импульса бинарной системы ПТ/НГЦ от соотношения компонентов

Также для оценки влияния синтезированных ПТ на энергетические характеристики модельных составов типа порох «Н» и БТТ были рассчитаны значения термодинамического удельного импульса ( $I_{уд}$ ) и силы пороха ( $F_n$ ). Показано, что замена НЦ на полинитротриазолы приводит к увеличению значений силы пороха на 10-12% (1113 кДж/кг). Удельный импульс увеличивается на 6-8 с (при полной замене НЦ на ПТ).

Таким образом, показана принципиальная возможность использования СЦ вместо ХЦ для производства нитроцеллюлозных порохов различных типов. Изучены ее физико-химические и структурные характеристики.

Установлено, что гетероциклические соединения азота, в частности, на основе политриазола могут являться структурно-механической основой порохов. Осуществлен синтез ряда полинитротриазолов, определены их основные характеристики и показано, что ПТ могут рассматриваться как потенциальные компоненты порохов и БТТ, для замены НЦ и существенно увеличивать их энергетические характеристики. При этом следует учесть, что процесс отработки методик синтеза, модификации и определения свойств таких ВВЭП, а также экспериментальная отработка рецептур порохов и БТТ на их основе являются длительными и ресурсозатратными, однако потенциальный положительный результат может быть заслуживающим внимания.

#### Список литературы

1. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Сизова А.А., Златкина В.Л., Горбачев В.А., Егоров И.В. Альтернативные источники сырья для пороховых метательных зарядов // Боеприпасы XXI век. – 2019. – №1. – С. 160-167.

2. Балыш А.Н. Научный подвиг: вклад, который трудно переоценить (древесная целлюлоза И.М. Наймана) // Боеприпасы. №1. 2017. С. 121-126.
3. Валишина З.Т., Александров А.А., Матухин Е.Л., [и др.]. Целлюлоза на основе альтернативных источников отечественного сырья: целлюлоза из пенькового волокна // Вестник Казанского технол. унив. Т. 18. № 2. -2015. -С. 259-262.
4. Якушева А.А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса // Chemical Sciences. Fundamental research. №8. 2014. С. 360–364.
5. Александрин А.П., Комягин Е.А., Мынин В.Н. и др. Способ получения целлюлозы из технической конопли / Патент RU №2360055. 2009.
6. Лен в пороховой промышленности. –М.: ГНЦ РФ ФГУП ЦНИИХМ, 2015. -345с.
7. Стейнифорт, А. Р. Солома злаковых культур: пер. с англ. / А. Р. Стейнифорт. – М.: Колос, 1983. –191 с.
8. Терехов А. К., Радин С.А. Способ получения синтетической целлюлозы // Патент RU 2663434, 2018.
9. Павловец Г. Я., Мелешко В. Ю., Косточко А. В., Грек А. А., Валишина З. Т. Источники сырья для производства порохов и баллистических твердых топлив // Сборник трудов Десятой Всерос. конф. «Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и ствольных системах» (ICOC'2020). Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН, 2020. С. 247-253.
10. Зарко В.Е. Поиск путей создания высокоэнергетических материалов на основе полиазотистых соединений (обзор) // Физика горения и взрыва. 2010. Т.46. № 2.С.3-16.
11. Лемперг Д.Б., Казаков, А.И., Согласнова С.И., Далингер И.Л., Шереметев А.Б. Энергетические возможности нитропроизводных изомерных (пиразол-3-ил)тетразолов в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив // Известия академии наук. Серия химическая, 2018, № 9. С. 1580-1588.
12. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., А.А. Сизова, Т.Л. Куликова Гетероциклические полиазотистые соединения как компоненты специальных топлив // 9-я Международная конференция "Космический вызов XXI века. Новые технологии, материалы и приборы для космических и земных приложений (SPACE' 2019)". Ярославль, Центр им. Терешковой. 7-11 октября 2019. С.83-85.
13. Синдицкий В.П. Гетероциклические энергетические материалы: термолит и механизм горения // В сборнике тезисов XV Всероссийского симпозиума по горению и взрыву. Суздаль. ИПХФЧ РАН. 2021. –С.36.
14. Яновский Л.С., Обносов Б.В., Сорокин В.А. и др. Конструкция и проектирование комбинированных ракетных двигателей на твердом топливе. Учебное пособие. -М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. -279с.
15. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Куликова Т.Л., Грек А.А. Диверсификация сырьевой базы производства порохов и баллистических твердых топлив // В сб. трудов XXIII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы защиты и безопасности» Санкт Петербург, НПО СМ-ПАРАН, 2020. - С.131-135.

УДК 547.77

Балабанова С.П., Воронин А.А.

## СИНТЕЗ К-СОЛИ 5 – НИТРОАМИНО[1, 2, 3]ТРИАЗОЛО[4,5- С][1,2,5]ОКСАДИАЗОЛА

Балабанова Софья Павловна, студентка 3-го курса НИУ ВШЭ, e-mail: [spbalabanova@edu.hse.ru](mailto:spbalabanova@edu.hse.ru);

Воронин Алексей Александрович, к.х.н, доцент кафедры органической химии ИОХ РАН.

НИУ ВШЭ: Россия, 101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20, проезд: м. Лубянка, м. Китай-город.

Был разработан подход к синтезу К-соли нитрамида **1**, начиная с 3-амино-4-азидофуразана **6**. Структура полученной соли была подтверждена с помощью монокристаллической рентгеновской кристаллографии. Показано, что К-соль является стабильным соединением с экстраполированной температурой начала разложения равной 152 °С.

**Ключевые слова:** полиазот-кислородные системы, N-нитрамиды, монокристаллическая рентгеновская кристаллография, термостабильность.

## SYNTHESIS OF THE K-SALT OF 5-NITROAMINO[1, 2, 3]TRIAZOLO[4,5- C][1,2,5]OXADIAZOLE

Balabanova S.P., Voronin A.A.

National Research University Higher School of Economics, Russia, Moscow

An approach was developed to synthesize the K-salt of nitramide **1**, starting with 3-amino-4-azidofurazane **6**. The structure of the resulting salt was confirmed by single-crystal X-ray crystallography. It is shown that the K-salt is a stable compound with an extrapolated temperature of the beginning of decomposition equal to 152 °C.

**Keywords:** polyazot-oxygen systems, N-nitramides, single-crystal X-ray crystallography, thermal stability.

Данная работа посвящена исследованиям в области полиазот-кислородных систем, которые представляют интерес в качестве энергоёмких соединений. Одной из основных проблем этой области химии является сочетание в одном соединении высоких энергетических характеристик с высокой термостабильностью и низкой чувствительностью. Одним из привлекательных каркасов для построения таких систем является [1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазол (триазолофуразан), который на данный момент остаётся мало изучен. Основной целью данной работы является синтез соли **1**, а также исследование ее структуры и термической стабильности (Рис. 1).

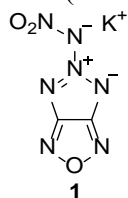


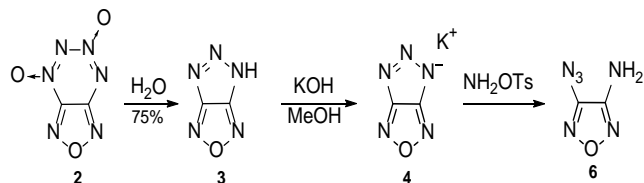
Рисунок 1

Обычно N-нитрамиды гетероциклов получают нитрованием соответствующих N-аминогетероциклов. Известно, что аминирование 5-фенил-1,5-дигидро-[1,2,3]триазоло[4,5-d][1,2,3]триазола при помощи O-(мезитилсульфонил)гидроксиламина (MSH) в ТГФ при 0 °С приводит к смеси 1- и 2-амино-продуктов в соотношении 1 : 2 с суммарным выходом 68%, которые являются стабильными соединениями (Схема 1).[1]

Нами была предпринята попытка синтезировать аналогичным образом незамещённый 5-амино-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазол, используя в качестве исходного соединения 4Н-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазол (триазолофуразан), который было получено по литературной методике[2] гидролизом фуразантетразиндиоксида **2** при 80 °С в течение 5 ч с выходом 75%.

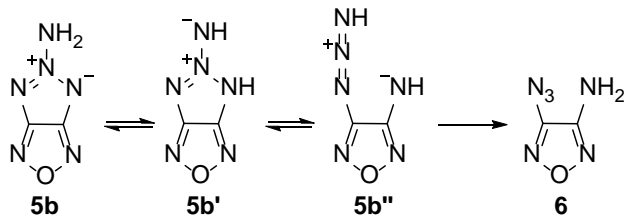
Из полученного триазолофуразана была синтезирована К-соль **4**, аминирование которой проводили в MeOH при 0 °С, используя в качестве аминирующего реагента O-(п-толилсульфонил)гидроксиламин. Однако, в качестве основного продукта был получен 4-азидо-3-аминофуразан **6** с выходом 31% (Схема 1).

Схема 1



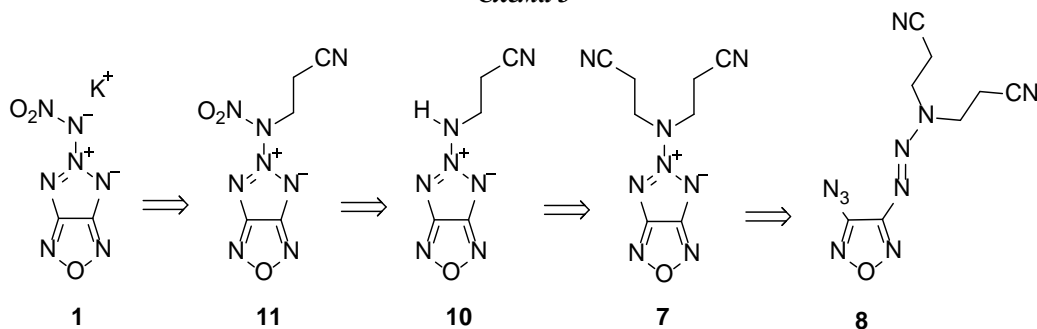
Предположительно, 4-азидо-3-аминофуразан **6** образуется из 5-аминотриазолофуразана **5**, который является нестабильным из-за подвижности атома водорода NH<sub>2</sub>-группы и возможного таутомерного равновесия **5b** ⇌ **5b'**. Таутомер **5b'** также может находиться в равновесии со своей открытой формой **5b''**, миграция протона в которой приводит к азидаминофуразану **6** (Схема 2). Отметим, что превращения такого типа ранее не были известны.

Схема 2



Исходя из вышесказанного, нами был разработан альтернативный подход к синтезу соли **1**. Основная идея нового метода заключается в синтезе соединения **7** с двумя цианоэтильными группами и последующем поэтапном удалении этих защитных групп (Схема 3).

Схема 3



Разрабатывая этот синтетический путь, мы принимали во внимание ряд известных реакций. Первой из них была термолитическая циклизация 3-азидо-4-азо-1,2,5-оксадиазолов, протекающая в органических растворителях (ацетонитрил, бензол и т.д.) при 80 °С, которая приводит к 5-замещенным 1,2,3-триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазолам.[2–5] Схожая циклизация соседних азидной и триазеновой групп известна в бензольном ряду, но протекает в более жестких условиях при температуре  $\geq 130$  °С, давая 2-аминобензотриазолы.[6,7]

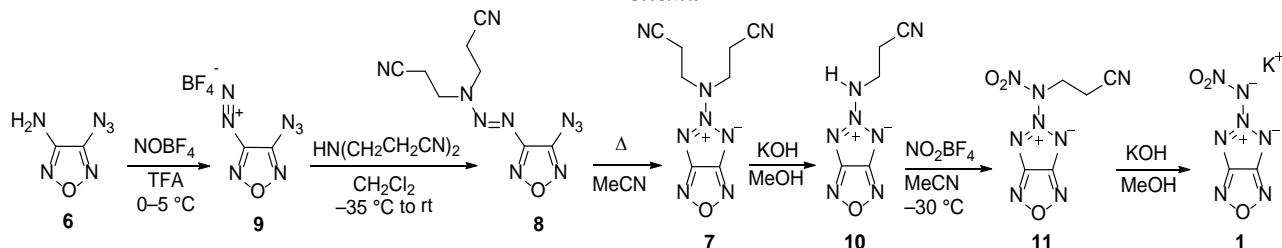
2-Цианоэтильная группа хорошо известна в качестве защитной группы. Примером использования её в синтезе является получение динитрамида из 3-(динитроамино)пропаненитрила.[8]

На схеме 4 представлен разработанный нами подход к нитрамиду **1**, исходя из азидоаминофуразана **6**.

Одно из ключевых соединений в этом подходе – триазен **8** был получен реакцией дицианэтиламина с солью диазония **9** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при -35 °С с выходом 53%. Сама соль диазония **9** получена по модифицированной нами литературной методике[9] диазотированием фуразана **6** с помощью  $\text{NOBF}_4$  в ТФА, с последующим удалением растворителя в вакууме. Нагревание триазена **8** в  $\text{MeCN}$  в течение 24 ч даёт триазолофуразан **7** с количественным выходом.

Следующий этап включал удаление цианоэтильной защиты обработкой триазолофуразана **7** раствором  $\text{KOH}$  в  $\text{MeOH}$  с получением (2-цианоэтил)аминотриазолофуразана **10** с выходом 93%. Нитрование амина **10** с  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  при -30 °С в  $\text{MeCN}$  дало нитропроизводное **11**, которое без выделения было обработано раствором  $\text{KOH}$  (3,2 экв. избытка) в  $\text{MeOH}$ , давая К-соль нитрамида **1** с выходом 89% (Схема 4).

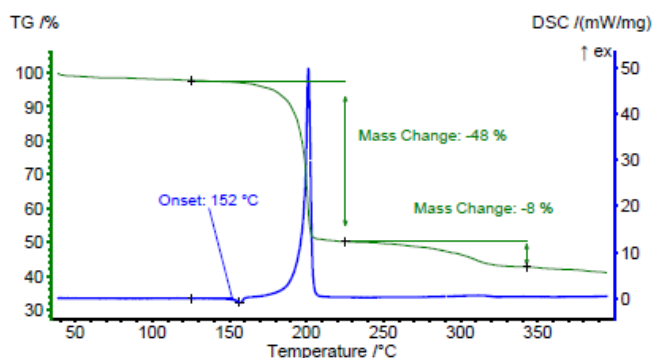
Схема 4



Строение полученной К-соли нитрамида **1** подтверждено методами ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS), PCA и элементного анализа.

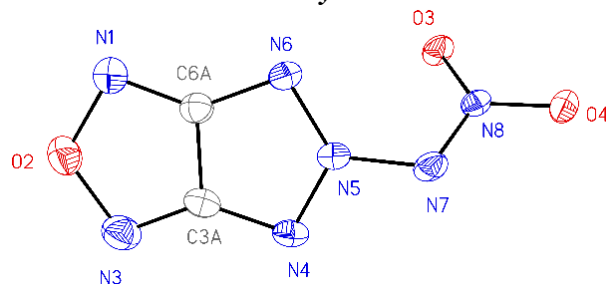
Термостабильность нитрамида **1** была изучена с помощью термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В качестве меры термической стабильности использовалось экстраполированное начало пика разложения. Нитрамид **1** плавится при 152 °С с последующим разложением (Рис. 2).

Рисунок 2



Структура соли **1** в виде сольвата ацетонитрила была подтверждена с помощью монокристаллической рентгеновской кристаллографии (Рис. 3). В данной молекуле все атомы триазолофуразанового каркаса и экзоциклический атом N-7 лежат в одной плоскости. При этом фуразанотриазольное кольцо и фрагмент N- $\text{NO}_2$  не копланарны с двугранным углом 58,2 ° к плоскости кольца, из-за чего фуразанотриазольное кольцо и нитрогруппа не образуют единой сопряженной системы. Это отражается в том числе на том, что связи N4–N5 и N5–N6 выровнены и являются более короткими (около 1,33 Å), чем связь N5–N7 (около 1,38 Å).

Рисунок 3



Таким образом, был разработан подход к синтезу К-соли нитрамида **1**, начиная с 3-амино-4-азидофуразана **6**. Структура полученной соли была подтверждена с помощью монокристаллической рентгеновской кристаллографии. Показано, что К-соль является стабильным соединением с экстраполированной температурой начала разложения равной 152 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00089).

#### Список литературы

- (1) Kaihoh, T.; Itoh, T.; Yamaguchi, K.; Ohsawa, A. Lead Tetraacetate Oxidation of 1- and 2-Amino-5-Phenyl[1,2,3]Triazolo[4,5-d][1,2,3]Triazoles; Synthesis of a Fused 1,2,3,4-Tetrazine. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, No. 8, 2045–2048. <https://doi.org/10.1039/P19910002045>.
- (2) Zelenov, V. P.; Lobanova, A. A.; Lyukshenko, N. I.; Sysolyatin, S. V.; Kalashnikov, A. I. Behavior of [1,2,5]Oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]Tetrazine 4,6-Dioxide in Various Media. *Russ. Chem. Bull.* **2008**, 57 (7), 1384–1389. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0180-y>.
- (3) Tselinskii, I. V.; Mel'nikova, S. F.; Vergizov, S. N. Azidofurazans in the Synthesis of Condensed Systems. *Chem. Informationsd.* **1981**, 12 (41), no-no.
- (4) Gunasekaran, A.; Boyer, J. H. Dense Energetic Compounds of C, H, N, and O Atoms. III. 5-[4-Nitro-(1,2,5)Oxadiazolyl]-5H-[1,2,3]Triazolo[4,5-c][1,2,5]Oxadiazole. *Heteroat. Chem.* **1993**, 4 (5), 521–524. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/hc.520040519>.
- (5) Khisamutdinov, G. K.; Mrakhtuzina, T. A.; Gabdullin, R. M.; Abdrakhmanov, I. S.; Smirnov, S. P.; Ugrak, B. I. Synthesis, Properties, and Structures of 5-Nitroalkyl-5H-(1,2,3)Triazolo[4,5-c]Furazans. *Russ. Chem. Bull.* **1995**, 44 (7), 1269–1271. <https://doi.org/10.1007/BF00700901>.
- (6) Hall, J. H. Thermal Decomposition of O-Azidoazobenzenes. II. Synthesis of 2-Substituted Benzotriazoles. *J. Org. Chem.* **1968**, 33 (7), 2954–2956. <https://doi.org/10.1021/jo01271a075>.
- (7) Shang, X.; Zhao, S.; Chen, W.; Chen, C.; Qiu, H. Copper-Catalyzed Cascade Cyclization Reaction of 2-Haloaryltriazenes and Sodium Azide: Selective Synthesis of 2 H-Benzotriazoles in Water. *Chem. – A Eur. J.* **2014**, 20 (7), 1825–1828. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201303712>.
- (8) Luk'yanov, O. A.; Konnova, Y. V.; Klimova, T. A.; Tartakovskiy, V. A. Dinitramide and Its Salts. *Russ. Chem. Bull.* **1994**, 43 (7), 1200–1202. <https://doi.org/10.1007/BF00698244>.
- (9) Rakltin, O. A.; Zalesova, O. A.; Kulikov, A. S.; Makhova, N. N.; Godovikova, T. I.; Khmel'nitskii, L. I. Synthesis and Reactivity of Furazanyl- and Furoxanyldiazonium Salts. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, 42 (11), 1865–1870. <https://doi.org/10.1007/BF00699005>.

УДК 547.77

Ларин А.А., Шаферов А.В., Чаплыгин Д.А., Муравьев Н.В., Ферштат Л.Л.

## НОВЫЕ ЭНЕРГОЕМКИЕ ПРОИЗВОЛЬНЫЕ ФУРОКСАНА

Ларин Александр Александрович <sup>1</sup>, научный сотрудник, к.х.н, e-mail: [robby3@mail.ru](mailto:robby3@mail.ru);Шаферов Александр Викторович <sup>1</sup>, инженер-исследователь;Чаплыгин Даниил Александрович <sup>1</sup>, инженер-исследователь;Муравьев Никита Вадимович <sup>2</sup>, к.х.н,Ферштат Леонид Леонидович <sup>1</sup>, д.х.н.

Россия. г. Москва, Институт органической химии Н.Д. Зелинского РАН

Разработаны эффективные методы получения библиотеки экологически привлекательных энергоемких солей азидо- и азотетразолилфуроксанов, циано- и азидотриазолилфуроксанов, 5-тринитрометилтетразола с высокоазотными катионами. Данные целевые соединения были получены на основе двух последовательных реакций метатезиса катионов.

**Ключевые слова:** фуроксан, высокоэнтальпийные азолы, высокоазотные катионы, тетрациклические системы, инициирующие взрывчатые вещества.

## NEW ENERGY-INTENSIVE ARBITRARY FUROXANA

Larin A.A., Shaferov A.V., Chaplygin D.A., Muravyev N.V., Fershtat L.L.

Institute of Organic Chemistry N.D. Zelinsky RAS, Russia, Moscow

Effective methods have been developed for obtaining a library of environmentally attractive energy-intensive salts of azido- and azotetrazolylylfuroxanes, cyano- and azidotriazolylylfuroxanes, 5-trinitromethyltetrazole with high-nitrogen cations. These target compounds were obtained on the basis of two successive reactions of cation metathesis.

**Keywords:** furoxane, high-enthalpy azoles, high-nitrogen cations, tetracyclic systems initiating explosives.

В течение последних лет одним из актуальных направлений исследований является разработка эффективных методов получения энергоемких материалов [1], включая синтез гетероциклических систем, содержащих комбинацию фуроксанового цикла с другими высокоэнтальпийными азолами, обогащенными эксплозифорными группировками, а также получение солей на их основе [2]. Фуроксановый цикл привлекает внимание из-за высокой энтальпии образования, высокой плотности и наличия в составе молекулы двух активных атомов кислорода, поэтому он широко исследуется как компонент различных энергоемких структур.

В настоящей работе для получения стабильных энергоемких солей фуроксансодержащих структур в

качестве анионных компонентов был разработан метод получения 1,2,4-триазолил- и тетразолилфуроксанов в комбинации с дополнительными эксплозифорными группировками [3, 4]. Для получения искомым солей тетразолилфуроксана мы решили использовать двухступенчатый метатезис катионов из доступных аммонийных солей тетразолилфуроксанов **1a,b**: вначале заменить катион аммония на катион серебра, а затем взаимодействием этих солей с гидрохлоридами соответствующих оснований получить соли с высокоазотными катионами **3a-e** (Схема 1).

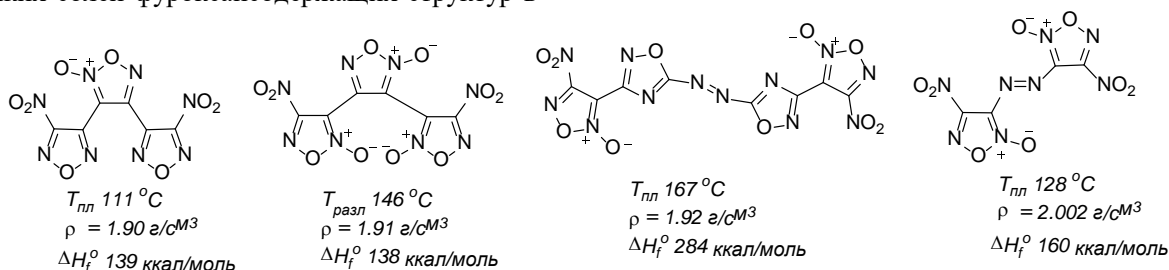
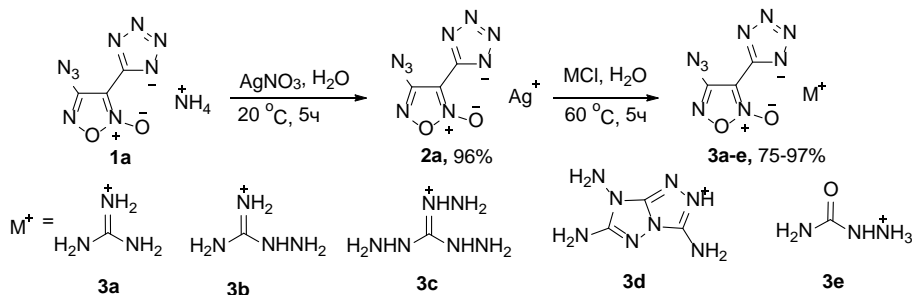


Рис.1 - Примеры энергоёмких производных фуроксана





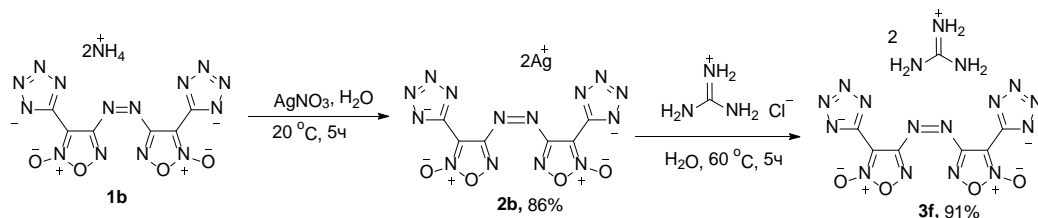


Схема 1. Метод получения солей тетразолилфуроксанов с высокоазотными анионами

Для получения соответствующих солей (1,2,4-триазолил)фуроксанов были выбраны доступные цианофуроксаны **4a,b**. На основе последовательной функционализации нитрильной группы были получены амидразоны **5a,b** и свободные триазолы **6a,b**. Через ранее упомянутый метатезис катионов удалось выделить серебряную соли **7a,b** и получить серию солей **8a-c**, **9a-d** с высокоазотными основаниями, в том числе с бициклическими катионами, а также аммонийную соль **10**, содержащую комбинацию фуроксанового, 1,2,4-

триазольного и тетразольного циклов (схема 2).

Продолжением данной тематики являлась разработка метода получения ранее неизвестных солей (5-тринитрометил)тетразола. Наша задумка подразумевала синтез промежуточной серебряной соли 5-(тринитрометил)тетразола **11** через несколько стадий из коммерчески доступного амида цианоксусной кислоты **12**. Это позволило нам получить 6 новых азотсодержащих солей **13a-f** с полиазотными катионами (схема 3).

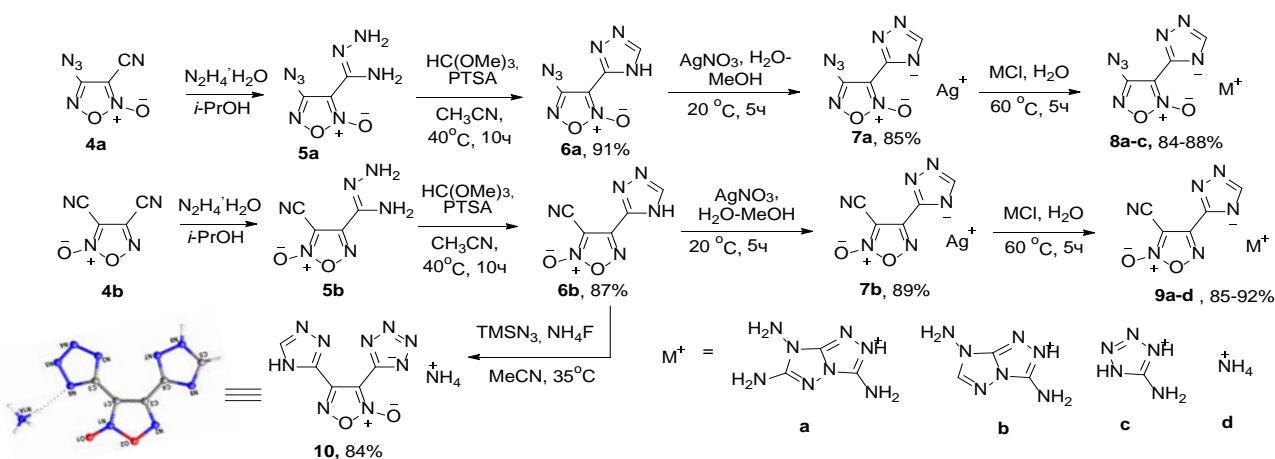


Схема 2. Метод получения солей 1,2,4-триазолилфуроксанов с высокоазотными анионами

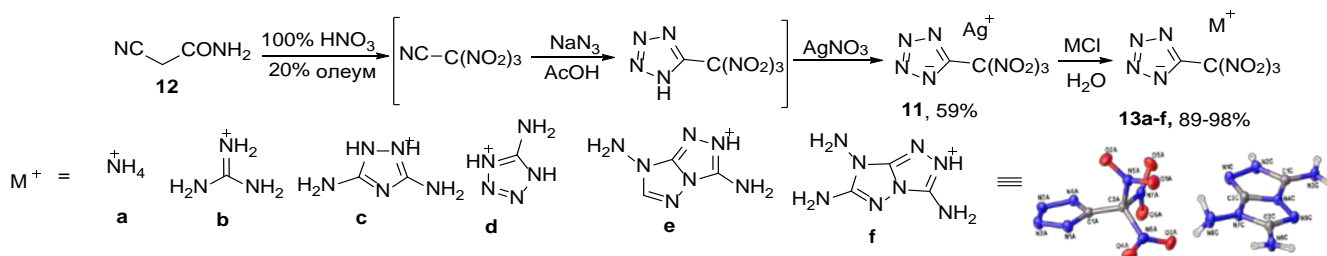


Схема 3. Синтез энергоемких солей 5-тринитрометилтетразола **13a-f**

Вторым этапом работы являлась разработка метода синтеза бифуроксанильных систем. В результате успешно были получены изомерные динитробифуроксаны посредством окисления соответствующего диамина **14** высококонцентрированной перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия. Кроме того, нами

реализован одnoreакторный синтез его изомера через промежуточное получение 4-амино-3'-нитро-3,4'-бифуроксана и введение его без выделения в ранее упомянутую реакцию окисления. Это привело к искомому изомерному продукту **17**, который был получен с выходом 80% (Схема 4). Для синтеза соединения **x** использовали подход, основанный на

ацилировании натриевой соли динитрометана хлороксимифуроксаном **18** с последующим *one-pot* нитрозированием продукта ацилирования и внутримолекулярной циклизацией [5]. Хлороксим **18** получали по стандартной методике нитрозированием амидоксима в среде соляной кислоты. Ожидаемый азидонитробифуроксан с 3-нитрофуроксанильным фрагментом **19** был получен в этих условиях с хорошим выходом. Изомерный 4-нитрофуроксан **20** был получен изомеризацией при кипячении в азеотропе  $\text{CCl}_4 : \text{MeNO}_2$  (Схема 4). Третьим этапом в представленной работе является разработка метода получения тетрациклических

систем **23**, **26**, **29**, **33**, **34**, **36**, содержащих связанные азогруппы фуроксанилазолы, обогащенные энергоемкими группами ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{CN}$ ). Целевые соединения были синтезированы окислительной конденсацией аминопроизводных *x-x* действием  $\text{KMnO}_4$  в смеси соляной кислоты и ацетонитрила (Схема 5). Кроме того, разработан эффективный метод синтеза изомерных тетрациклических структур **34**, **36**, когда в одной молекуле объединены четыре фуроксановых цикла через *one-pot* трансформацию защищенного амидиновой защитой 3-нитробифуроксана.

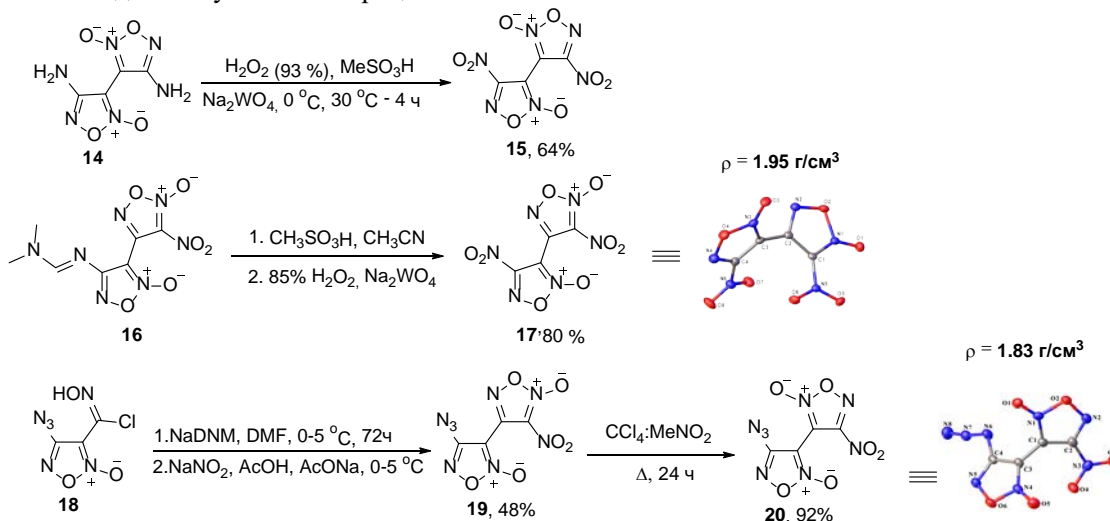


Схема 4. Синтез бисфуроксанильных структур **15**, **17**, **19**, **20**

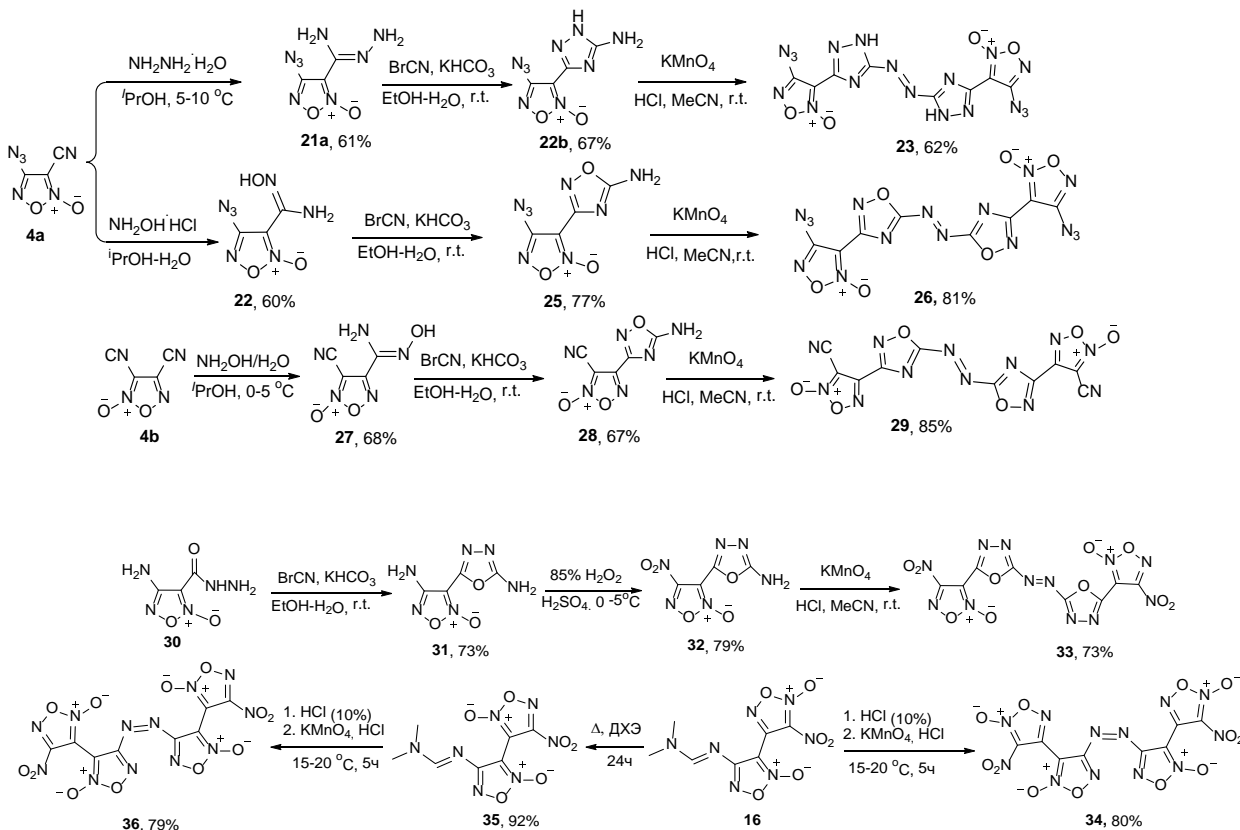


Схема 5. Синтез азобис(фуроксанилазолов) **23**, **26**, **29**, **33**, **34**, **36**

Для всех ранее синтезированных солей **3a-f**, **8a-c**, **9a-d**, **13a-f** и для би- (**15**, **17**, **19**, **20**) и тетрафуроксанов (**23**, **26**, **29**, **33**, **34**, **36**) была проведена комплексная оценка их физико-химических и специальных свойств (плотность, термическая стабильность, чувствительность к механическим воздействиям) и рассчитаны их детонационные параметры.

Среди синтезированных соединений наиболее эффективными структурами оказались би- и тетрафуроксанильные системы **15**, **17**, **34**, **36**. Эти высокоэнтальпийные соединения с нулевым или положительным кислородным балансом, которые по своим детонационным характеристикам близки к самому эффективному из известных энергоемких структур – CL-20. К недостаткам этих веществ **15**, **17**, **34**, **36** следует отнести высокую чувствительность к механическим воздействиям и невысокую термическую стабильность. По последнему параметру он значительно уступает CL-20. Что касается высокоазотных солей **3a-f**, **8a-c**, **9a-d**, **13a-f**, то некоторые представители сравнимы с PETN и LA, которые можно рекомендовать в качестве бризантных и инициирующих взрывчатых веществ..

Таким образом, нами разработаны эффективные методы получения библиотеки экологически привлекательных энергоемких солей азидо- и азотетразолилфуроксанов, циано- и азидотриазолилфуроксанов, 5-тринитрометилтетразола с высокоазотными катионами. Данные целевые соединения были получены на основе двух последовательных реакций метатезиса катионов.

Разработан простой, эффективный и общий метод синтеза серии новых высокоэнергетических тетрациклических соединений **23**, **26**, **29**, **33**, **34**, **36**, представляющих собой азо- бициклические структуры, содержащие обогащенный энергоемкими группами (-NO<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -CN, -N=N-) фуроксанный цикл, связанный С-С связями с 1,2,4-, 1,3,4-оксадиазолами и 1,2,4-триазольными циклами и дополнительным фуроксанным циклом.

*Работа выполнена при поддержке гранта  
Российского научного фонда (грант №19-73-20074).*

#### Список литературы

1. Gao H., Shreeve J. M. Azole-Based Energetic Salts // *Chem. Rev.* - **2011** - Т.111, №11 - С.7377–7436
2. Fershtat L. L., Makhova N. N. 1,2,5-Oxadiazole-Based High-Energy-Density Materials: Synthesis and Performance // *ChemPlusChem.* - **2020.** - Т.85, № 1.- С.13-42.
3. Larin, A. A., Muravyev, N. V., Pivkina, A. N., Suponitsky, K. Yu., Ananyev, I. V., Khakimov, D. V., Fershtat L.L., Makhova N.N. Assembly of tetrazolylfuroxan organic salts: Multipurpose green energetic materials with high enthalpies of formation and excellent detonation performance // *Chem. Eur. J.* – **2019** – Т.25 - С.4225–4233.
4. Larin A.A., Pivkina A.N., Ananyev I.V., Khakimov D.V., Fershtat L.L. Novel family of nitrogen-rich energetic (1,2,4-triazoly)lfuroxan salts with balanced performance // *Front. Chem.* - **2022** - Т.10 – 1012605.
5. L. L. Fershtat, A. A. Larin, M. A. Epishina, A. S. Kulikov, I. V. Ovchinnikov, I. V. Ananyev, N. N. Makhova, *Tetrahedron Lett.* - **2016** - Т.57 - С. 4268-4272.

УДК 661.384.668.8

Швец А.О., Борисов Р.С., Юдин Н.В.

## ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С МЯГКИМИ МЕТОДАМИ ИОНИЗАЦИИ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ 2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

**Швец Анастасия Олеговна**, студентка 6-го курса кафедры химии и технологии органического синтеза азота, e-mail: ariely-nastya@mail.ru;**Борисов Роман Сергеевич**, к.х.н, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории №15 ИНХС РАН;**Юдин Николай Владимирович**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органического синтеза азота. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.*Оптимизированы условия регистрации масс-спектров ИЭР и МАЛДИ производных гексаазаизовюрцитана. Описаны основные направления фрагментации ионов производных, детектируемых в условиях ИЭР.**Ключевые слова:* масс-спектрометрия, мягкие методы ионизации, матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация, ионизация электрораспылением, тандемная масс-спектрометрия, гексаазаизовюрцитан, производные гексаазаизовюрцитана.

## APPLICATION OF MASS SPECTROMETRY WITH SOFT IONIZATION METHODS FOR THE DETECTION OF 2,4,6,8,10,12-HEXAAZAISOVURCITAN

Shvets A.O., Borisov R.S., Yudin N.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The conditions for registration of mass spectra of IER and MALDI derivatives of hexaazaisovurcitan are optimized.**The main directions of fragmentation of derivative ions detected under IER conditions are described.**Keywords:* mass spectrometry, soft ionization methods, matrix-activated laser desorption/ionization, electrospray ionization, tandem mass spectrometry, hexaazaisovurcitan, hexaazaisovurcitan derivatives.

Производные 2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло [5,5,0,03,11,05,9]додекана (гексаазаизовюрцитана) представляют собой полиазотистые полициклические соединения каркасного строения, обуславливающего их уникальные свойства. Эти вещества обладают высокой плотностью, высокой энергией и высоким напряжением в цикле. Соединения этого ряда впервые были синтезированы в 80-х годах прошлого века, и с тех пор проблема получения различных производных гексаазаизовюрцитана, как перспективного компонента твердых ракетных топлив и композиционных взрывчатых веществ, представляет повышенный интерес в оборонной промышленности. Гексанитропроизводное – CL-20 – представляет особый интерес для военных целей и, как ожидается, заменит во многих областях применения более старые и простые аналоги, такие как гексагидро-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазин (RDX) и октагидро-1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразоин (HMX).

Производные 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана могут быть исследованы не только в качестве перспективных энергонасыщенных материалов. Эти соединения, благодаря своей структуре могут также представлять интерес в роли веществ, обладающих различными фармакологическими свойствами.

В настоящее время для детектирования и изучения процессов превращений CL-20 в научной литературе имеются достаточно обширные масс-спектрометрические данные. Однако для других N-замещенных производных гексаазаизовюрцитана

исследования в области хроматомасс-спектрометрии практически отсутствуют.

Анализ литературных данных показывает, что одним из основных инструментов изучения процессов деградации взрывчатых веществ различного строения является масс-спектрометрия с мягкими методами ионизации и активацией соударением. Поэтому в нашей работе исследована возможность получения массива масс-спектральных данных для производных 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана с использованием матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией и ионизации электрораспылением. Первый метод предполагается в качестве наиболее экспрессного способа получения масс-спектров аналитов и как возможный способ изучения фрагментации соединений в условиях вакуума без контактов с воздухом, а второй позволяет полноценно использовать технику тандемной масс-спектрометрии.

Задачами исследования являются:

- 1) изучение возможности детектирования производных гексаазаизовюрцитана масс-спектрометрией с мягкими методами ионизации;
- 2) подбор условий регистрации масс-спектров ИЭР и МАЛДИ;
- 3) изучение фрагментации производных гексаазаизовюрцитана.

Масс-спектры ИЭР и тандемные масс-спектры ИЭР регистрировали на масс-спектрометре Agilent 6470, оснащенный тройным квадрупольным масс-анализатором. Использованные параметры работы источника ионов: поток газа-распылителя (азот) – 10

л мин<sup>-1</sup>, поток газа-осушителя (азот) – 11 л мин<sup>-1</sup>, напряжение на интерфейсном капилляре 4.5 кВ, температура интерфейса 300°C, температура десольватационного капилляра 325°C. Тандемные масс-спектры получали в условиях активации соударением (газ активации – азот) при энергии от 5 до 50 эВ. Мобильная фаза – ацетонитрил с добавлением 0,1% муравьиной кислоты, скорость потока – 0.3 мл мин<sup>-1</sup>.

Анализ методом МАЛДИ проводился на масс-спектрометре Bruker Autoflex speed (Bruker Daltonics Inc., Германия), оснащенном твердотельным УФ-лазером с  $\lambda=355$  нм и рефлектроном, в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Регистрация масс-спектров МАЛДИ производилась с использованием стальной мишени MTP 384 ground steel (Bruker Daltonics Inc., Германия). Энергия лазера подбиралась индивидуально для каждого образца, частота облучения 50 Гц, при регистрации масс-спектра суммировались данные, полученные при 10 последовательных облучениях.

При подготовке пробы 2-5 мг вещества растворяли в 10 мл предварительно подобранного растворителя. 30 мг матрицы растворяли в 1 мл ТГФ. Смешивали 20 мкл раствора аналита и 20 мкл раствора матрицы. Наносили на стальную мишень по 1 мкл образца и высушивали.

В качестве аналитов были использованы производные гексаазаизовюрцитана с различными заместителями: ацетил  $\text{CH}_3\text{CO}$  (Ac), бензил  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ – (Bn) и трет-бутоксикарбонильной группой  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  (Boc). Общая структура приведена на схеме 1.

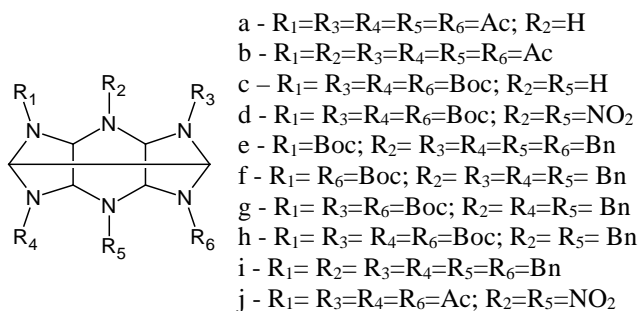


Схема 1. Структура исследованных производных 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана

При использовании МАЛДИ в качестве матрицы опробованы 1,8,9-антрецентиол (АТ), 2,5-дигидроксибензойная (ДНВ) и  $\alpha$ -циано-4-гидроксикоричная кислоты (СНСА). Наилучшие результаты были достигнуты с использованием  $\alpha$ -циано-4-гидроксикоричная кислоты: полученные масс-спектры для все исследованных соединений содержали интенсивные пики ионов продуктов их ионизации. Анализ полученных данных показал, что в большинстве случаев ионизация протекала за счет присоединения к молекулам аналитов протона, однако в случае большинства ацилированных производных, не содержащих бензильные группы (соединения **a** - **d**), происходило образование

аддуктов катионов натрия и калия. Причиной образования последних служит используемая при пробоподготовке стеклянная посуда. Тот факт, что с ацильными заместителями (**a** - **d**) аддукты с ионами щелочных металлов образуются, а с бензильным заместителем (**e** - **i**) – нет, объясняется тем, что бензил увеличивает сродство к протону. В некоторых случаях наблюдались и фрагментные ионы, образование которых не характерно для «мягких» методов ионизации. В большинстве случаев их образование связано с легкостью элиминирования трет-бутоксикарбонильной группы, сопровождающейся миграцией протона. В некоторых случаях наблюдалось дебензилирование. Особенно интенсивный пик, связанный с протеканием этого процесса, был обнаружен в масс-спектре гексабензилпроизводного (**i**), менее интенсивный – в случае пентабензилпроизводного (**e**). Для ацилированного производного с двумя нитрогруппами (**j**) был зарегистрирован пик иона-продукта отрыва нитрогруппы.

В целом метод МАЛДИ в целом показал себя как удачный экспресс-метод детектирования данного класса веществ.

Для оптимизации условий регистрации масс-спектров ИЭР использовали стандартную автоматическую процедуру максимизации выхода ионов при постоянном напуске раствора аналита. Сравнение результатов, полученных при регистрации масс-спектров производных гексаазаизовюрцитана в режиме детектирования отрицательно и положительно заряженных ионов показало, что лучшие пределы обнаружения достигались при детектировании положительно заряженных ионов.

Анализ массива данных и его сравнение с результатами применения масс-спектрометрии МАЛДИ показал, что в случае ИЭР механизм образования ионов схож с процессами, происходящими в условиях МАЛДИ. Для большинства аналитов детектировались аддукты аналитов с катионами щелочных металлов. При этом, в отличие от МАЛДИ, наблюдалось также образование димеров, что вполне объясняется физикой происходящих процессов: если в условиях МАЛДИ ионизация идет при облучении сокристаллизата аналитов с многократно большим количеством матричного соединения, то в случае ИЭР происходит увеличение концентрации аналитов в распыляемых микрокаплях в результате испарения растворителя. Последнее создает условие для формирования димеров у склонных к димеризации молекул. Следует, однако, отметить, что димеризация также проходила за счет образования комплексных ионов с участие катионов натрия и калия.

Анализ полученных масс-спектров продуктов активации протонированных молекул соединений, содержащих в своем составе трет-бутоксикарбонильных фрагмент, показал, что наиболее вероятным направлением фрагментации в этом случае является элиминирование трет-бутоксикарбонильной группы, сопровождаемое

миграцией протона через шестичленное переходное состояние, схема 2.

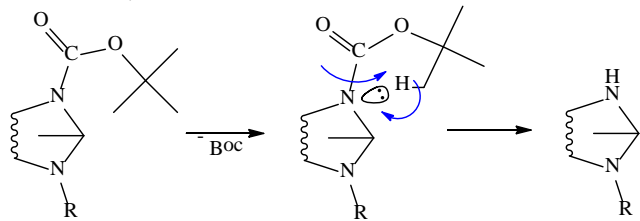


Схема 2. Миграция протона через шестичленное переходное состояние

Очевидно, что механизм протекания этого процесса близок к механизму перегруппировки Мак-Лафферти. Стоит указать, что в некоторых случаях отмечалось и элиминирование трет-бутильного фрагмента с образованием соответствующего моноамида угольной кислоты. Можно предположить, что в данном случае миграция протона проходит через четырехчленное переходное состояние, которое, однако, не характерно для пространственно затрудненных заместителей, схема 3. Возможно, механизм миграции протона в этом случае более сложный и задействует соседние функциональные группы.

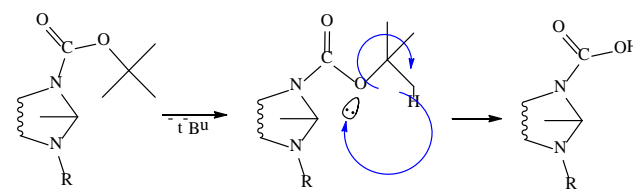


Схема 3. Миграция протона через четырехчленное переходное состояние

Интересно, что для четырех (c, d, f, h) из шести (c - h) образцов с бензил-заместителями, не отмечалось заметных ионов-продуктов (схема 4), образующихся в результате элиминирования бензильного заместителя: хотя такие процессы являются нарушением четно-электронного правила, они часто наблюдаются в случае аналитов, имеющих в своем составе бензильный фрагмент. Причиной этого вероятно является высокое сродство к протону третиных атомов азота: локализация заряда на этих центрах ионизации блокирует это направление фрагментации. В случае полностью бензилированного производного (i) такой отрыв наблюдается и детектируется тропилиевый ион с  $m/z$  91.

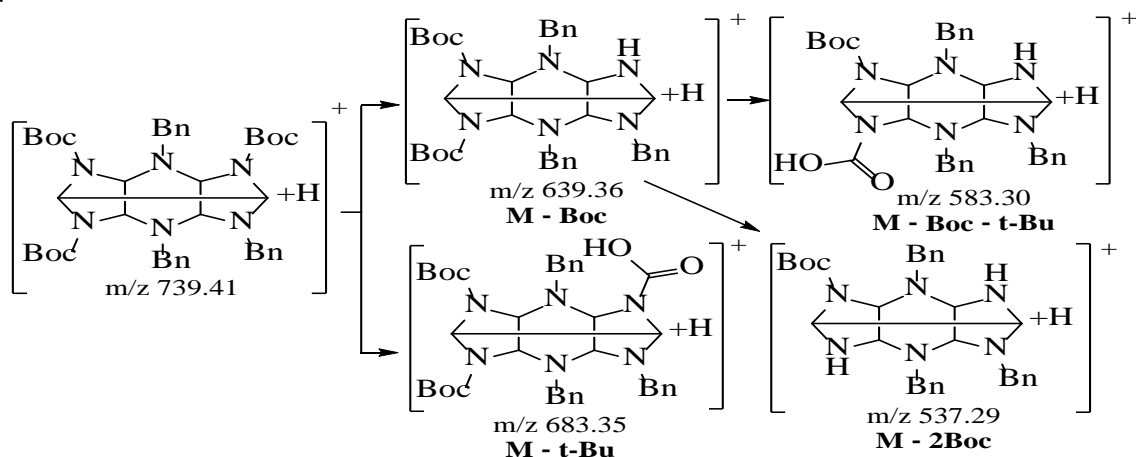


Схема 4. Основные направления фрагментации протонированной молекулы **g** в условиях активации соударением

### Выводы

Таким образом, в ходе исследования проведена оптимизация условий регистрации масс-спектров и получен массив масс-спектральных данных для производных 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана с помощью масс-спектрометрии с мягкими методами ионизации. Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией показала себя как приемлемый экспресс-способ детектирования исследуемого ряда веществ при условии использования подобранного нами матричного соединения, а ионизация электрораспылением выступает как наилучший способ изучения фрагментации.

Установлено, что механизм ионизации для большинства исследуемых ацильных производных и в условиях МАЛДИ, и в условиях ИЭР, связан с

образованием аддуктов молекул аналитов с ионами щелочных металлов. Напротив, в случае бензилированных молекул основное направление ионобразования – протонирование. При этом обнаружено, что несмотря на низкую энергию, сообщаемую молекулам аналитов при ионизации МАЛДИ в масс-спектрах наблюдаются фрагментные ионы, что, очевидно, связано с высокой напряженностью каркасного скелета молекул аналитов.

С помощью тандемной масс-спектрометрии изучены основные направления фрагментации ионов производных, детектируемых в условиях ИЭР. Анализ полученных данных позволил выявить основные направления фрагментации, что может быть использовано как для изучения механизмов деструкции таких соединений, так и для разработки методов их высокочувствительного детектирования.

УДК 662.754.1:544.452.1

Ильина М.А., Яновский Л.С.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРИОДА ИНДУКЦИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В ВОЗДУХЕ ЭНЕРГОЕМКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА УДАРНОЙ ТРУБЕ

Ильина Марина Анатольевна, инженер, e-mail: lapohka12@yandex.ru;

Яновский Леонид Самойлович, д.т.н., профессор, заведующий отделом ФИЦ ПХФ и МХ; Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, проспект ак. Семенова, 1.

Показано, что период индукции воспламенения смесей паров структурно-напряженных углеводородов и n-алканов с воздухом снижается с повышением температуры и коэффициента избытка воздуха. Период индукции воспламенения смесей паров n-алканов C9-C11 с воздухом снижается от n-нонана к n-ундекану.

**Ключевые слова:** углеводород, период индукции воспламенения, структурно-напряженные углеводороды, топливоздушные смеси, падающая ударная волна.

## INVESTIGATION OF THE IGNITION INDUCTION PERIOD IN THE AIR OF ENERGY-INTENSIVE HYDROCARBONS ON A SHOCK TUBE

Plyina M.A., Yanovsky L.S.

Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia.

It is shown that the period of induction of ignition of vapor mixtures of structurally stressed carbohydrates and n-alkanes with air decreases with increasing temperature and air excess coefficient. The period of induction of ignition of mixtures of vapors of n-alkanes C9-C11 with air decreases from n-nonane to n-undecane.

**Keywords:** hydrocarbon, ignition induction period, structurally stressed hydrocarbons, fuel-air mixtures, incident shock wave.

В последние десятилетия ведутся активные поиски в обеспечение создания альтернативных горючих [1,2].

Эти горючие должны обладать высокими энергетическими характеристиками, плотностью, а также низкой температурой плавления и малой вязкостью при низких температурах [3].

Перспективными компонентами таких горючих могут быть структурно-напряженные углеводороды (СНУ) ввиду их повышенных энергетических характеристик при сопоставимом уровне низкотемпературной вязкости и температуры застывания по сравнению с углеводородами без структурной напряженности [3]. Также большой интерес представляют метановодородные смеси, как экономически выгодное и экологически чистое топливо [4].

В условиях малого времени пребывания топливоздушной смеси (ТВС) в камере сгорания сведения о периоде индукции воспламенения (ПИВ) топливоздушной смеси становятся особенно актуальными и, возможно, решающими при выборе горючего [5, 6].

Таблица 1 – Значения некоторых физико-химических свойств СНУ

Брутто-формула	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с		Плотность при 20 °С, кг/дм <sup>3</sup>	Низшая -ΔH <sup>°</sup> <sub>c</sub> , кДж/дм <sup>3</sup>	ΔH <sup>°</sup> <sub>f</sub> , кДж/моль
	20 °С	минус 50 °С			
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1,6	9,6	0,919	39136	227
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	-	36	1,036	43472	339
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	3,4	34,9	0,953	40435	90
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	23,2	3960	1095	45200	227

ПИВ характеризует время от нагрева паров топливоздушной смеси до начала химической реакции. Эти данные необходимы при выборе топлив в обеспечение повышения полноты сгорания топлива, а также оценке пожаровзрывобезопасности топлив.

ПИВ топливоздушных смесей может быть определен в широком диапазоне температур и давлений с помощью ударных труб [7].

Исследовались смеси паров СНУ с брутто-формулами C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (ЦП-C<sub>9</sub>), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (ЦП-C<sub>10</sub>), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> (ЦП-C<sub>11</sub>) и C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> (ЦП-C<sub>14</sub>), n-алканов C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> (Н-C<sub>9</sub>), C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> (Н-C<sub>10</sub>) и C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> (Н-C<sub>11</sub>), а также смеси метана с водородом в соотношениях 10/90, 50/50 и 90/10 с воздухом. Коэффициент избытка воздуха смесей паров жидких компонентов составлял 0,8, 1 и 2 от стехиометрического, смесей метана и водорода - 1 от стехиометрического.

СНУ представляют собой полициклические насыщенные углеводороды различного строения. Их некоторые физико-химические свойства приведены в таблице 1.

Исследования ПИВ углеводородов проводились на ударной трубе «УТ-1» ФИЦ ПХФ И МХ РАН. Схема установки приведена на рисунке 1.

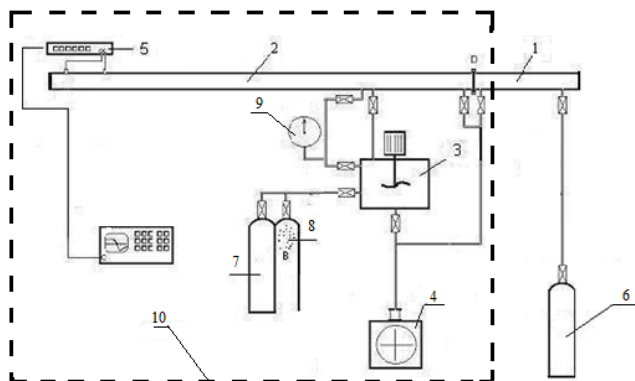


Рисунок 1 – Установка «УТ-1»

1 – камера высокого давления, 2 – канал низкого давления, 3 – смеситель, 4 – вакуумный насос, 5 – пьезоэлектрические датчики и фотоэлектронный умножитель, 6 – баллон с газом-толкателем, 7 – сосуд с жидким углеводородом, 8 – воздушный фильтр, 9 – манометр, 10 – обогреваемый контур

Установка «УТ-1» состоит из канала низкого давления (длина 4,5 м, диаметр 76 мм), камеры высокого давления, смесителя и дополнительных систем, обеспечивающих подготовку испытываемой смеси и фиксацию измерений.

В торцевой части КНД располагалась измерительная секция (ИС) 5 длиной 1 м с пьезоэлектрическими датчиками и фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79 и фильтром УФС-5 с диапазоном пропускания 240-400 нм для регистрации

излучения радикалов ОН в области 306 нм. Датчики фиксировали скорость ударной волны D и время задержки воспламенения топливовоздушной смеси  $t_c$ .

Параметры газовой смеси за фронтом УВ численно рассчитывались с помощью известных соотношений по измеренной скорости УВ [8, 9, 10].

Для оценки достоверности результатов определения ПИВ на установке «УТ-1» была проведена верификация данных авторов по ПИВ с литературными данными [2] для метановоздушной смеси (таблица 2).

В таблице 2 величины  $p_1$  – давление перед фронтом падающей ударной волны (ПУВ),  $p_5$  – давление за фронтом ОУВ,  $T_5$  – температура за фронтом ОУВ,  $t_c$  – собственное время задержки воспламенения, численно равно ПИВ.

Отличия полученных данных от опубликованных [2] может быть объяснено отличиями в методике измерения задержки воспламенения. Полученные данные по ПИВ измерялись по регистрации ОН-радикала, а авторы [2] определяли ПИВ по моменту наибольшего нарастания давления (максимума  $dp/dt$ ).

Исследования ПИВ СНУ проводились в падающей ударной волне (ПУВ) для обеспечения большей однородности исследуемой газовой смеси и достоверности результатов за счет большей точности расчета параметров за фронтом ПУВ и исключения влияния неблагоприятных факторов в сравнении с исследованиями в ОУВ [6].

Результаты определения ПИВ СНУ, n-алканов и метановодородных смесей приведены на рисунках 2 и 3.

Таблица 2 - Результаты исследования ПИВ метано-воздушной смеси в ОУВ

Результаты авторов					Опубликованные данные			толк.
$p_1$ , Торр	D, км/с	$p_5$ , бар	$T_5$ , K	$t_c$ , мкс	$t_c^*$ , мкс	$T_5^*$ , K	$p_5^*$ , бар	
200	1,03	13,4	1170	726	1428	1181	14,1	He
205	1,03	13,7	1170	1002	1428	1181	14,1	He
248	1,09	19,3	1271	448	624	1250	20,9	H <sub>2</sub>
248	1,06	17,8	1221	448	1056	1226	17,0	H <sub>2</sub>

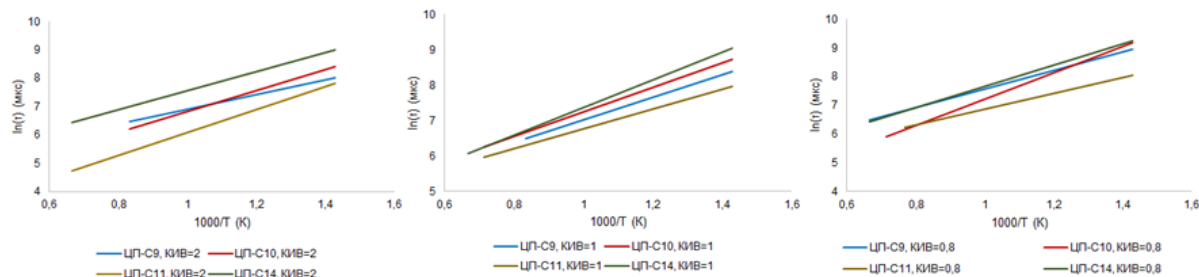


Рисунок 2 – ПИВ СНУ при KIB=2, 1 и 0,8 в координатах  $\ln t-1000/T$



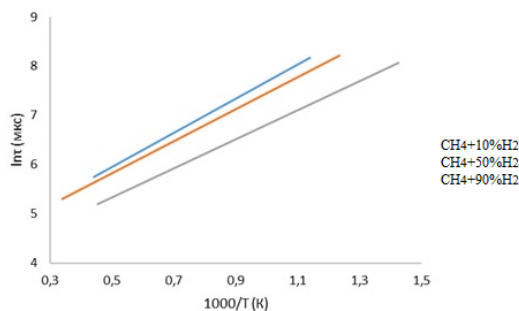


Рисунок 3 – ПИВ метановодородных смесей при КИВ=1 в координатах  $\ln I-1000/T$

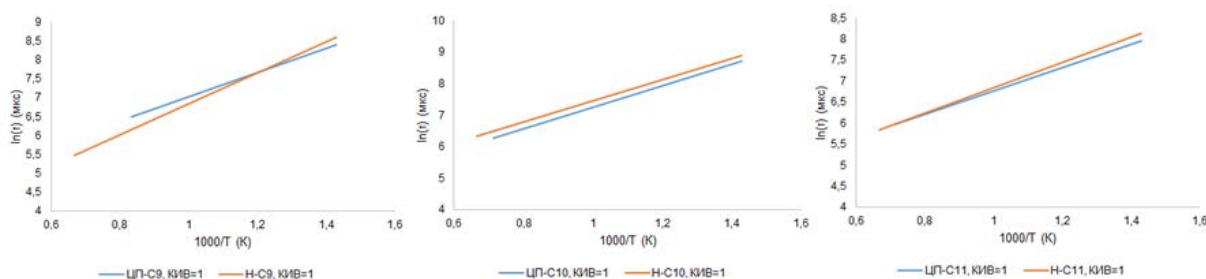


Рисунок 4 – Сравнение ПИВ СНУ и н-алканов с одинаковым числом атомов углерода в молекуле при КИВ=1 в координатах  $\ln I-1000/T$

Вероятно, это связано со структурными различиями СНУ. Зависимость ПИВ СНУ от величин стандартной энтальпии образования также не установлена.

### Выводы

Результаты исследования ПИВ СНУ на ударной трубе «УТ-1» в ИПХФ РАН показали следующее.

ПИВ смесей паров СНУ и н-алканов с воздухом снижается с повышением температуры и КИВ. ПИВ смесей паров н-алканов  $C_9-C_{11}$  с воздухом снижается от н-нонана к н-ундекану.

ПИВ смеси паров н-алканов с воздухом выше ПИВ воздушных смесей паров СНУ с тем же числом атомов углерода в молекуле.

ПИВ смеси паров двух СНУ ЦП- $C_9$  и ЦП- $C_{11}$  с воздухом сопоставим с ПИВ смеси паров СНУ ЦП- $C_9$  с воздухом.

Добавка 10 % водорода к метану снижает ПИВ смеси на 25 %. Увеличение содержания водорода в метановоздушной смеси понижает её ПИВ.

Исследования проведены в рамках госзадания № АААА-А19-119120690042-9.

### Список литературы

1. Бакулин В.Н., Дубовкин Н.Ф., Котова В.Н. Энергоёмкие горючие для авиационных и ракетных двигателей/ под ред. Л.С. Яновского – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 400 с.

Результаты исследований ПИВ СНУ и н-алканов на ударной трубе «УТ-1» показали следующее. ПИВ СНУ и н-алканов экспоненциально снижается с повышением температуры. ПИВ СНУ и н-алканов снижается при увеличении КИВ.

ПИВ н-алканов снижается с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Связь ПИВ с числом атомов углерода в молекулах СНУ не установлена.

Повышение содержания водорода до 10% в метановодородной смеси снижает её ПИВ на 25 %.

2. Huang J., Hill P.G., Bushe W .K., Munshi S.R., // Combust. Flame. 2004. V. 136. P. 25.

3. Заманский В.М., Борисов А.А. // Механизм и промотирование самовоспламенения альтернативных горючих. Итоги науки и техники. Сер. кинетика и катализ. Механизм и промотирование самовоспламенения перспективных топлив. Т. 19. М.: ВИНТИ, 1989.

4. Бакланов А.В. // Возможность использования метано-водородного топлива в конвертированных газотурбинных двигателях для энергетических установок //Сибирский аэрокосмический журнал, 2021, т. 22, №1, С. 82-93.

5. Власов П.А., Демиденко Т.С., Смирнов В.Н., Тереза А.М., Аткин Э.В. // Хим. физика. 2016. Т35. №11. С. 54.

6. Petersen E.L., Rohrig M., Davidson D.F., Hanson R.K., Bowman C.T // Twenty-Sixth Symp. (Int.) Combust./Combust. Inst. 1996. P. 799.

7. Дубовкин Н.Ф., Маланичева В.Г., Федоров Е.П. и др. Справочник. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив. 1985. – 240 с.

8. Лифшиц Е.М., Ландау Л.Д. Гидродинамика Теоретическая физика: т.VI, 3-е изд., перераб. -М.: Наука. Лл. ред. Физ-мат. Лит., 1986. – 736 с.9. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов под ред. Татевского В.М., М.: Гостоптехиздат, 1960. – 412 с.

10. Гейдон А.Г., Герл И.Р. Ударная труба в химической физике высоких температур. Под ред. Лосева С.А. – Москва: Мир, 1966. – 428 с.

УДК 662.352:661.311.11

Зар Ни Аунг, Демидова Л.А., Денисюк А.П.

## ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

**Зар Ни Аунг**, соискатель ученой степени кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: yesispaing4886@gmail.com;

**Демидова Лариса Алексеевна**, к.т.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

**Денисюк Анатолий Петрович**, д.т.н., профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

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

*Изучено влияние катализаторов на скорость горения ароматических нитросоединений. Показано, что как и для баллистических топлив, обязательным условием для катализа этих соединений является формирование над поверхностью горения сажистого каркаса, на котором происходит накопление частиц катализатора, ускоряющих экзотермические реакции. Это в сочетании с высокой теплопроводностью каркаса приводит к увеличению потока тепла в конденсированную фазу и повышению скорости горения. Таким образом, закономерности и механизм катализа горения нитросоединений и порохов идентичны, т.е. катализ происходит лишь на каркасе. Эти результаты можно применить ко всем энергетическим материалам, при горении которых тепло выделяется в результате окислительно-восстановительных реакций.*

**Ключевые слова:** ароматическое нитросоединение, сажистый каркас, скорость горения, катализ, конденсированная фаза.

## THE EFFECT OF CATALYSTS ON THE BURNING RATE OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS GORENJE

Zar Ni Aung, Demidova L.A., Denisjuk A.P.

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

*The effect of catalysts on the burning rate of aromatic nitro compounds has been studied. Gorenje It is shown that, as for ballistic fuels, a prerequisite for the catalysis of these compounds is the formation above the gorenje surface of a carbonaceous framework on which the accumulation of catalyst particles accelerating exothermic reactions occurs. This, combined with the high thermal conductivity of the frame, leads to an increase in the heat flow into the condensed phase and an increase in gorenje rate. Thus, the regularities and mechanism of catalysis of the gorenje of nitro compounds and gunpowders are identical, i.e., the catalysis occurs only on the frame. These results can be applied to all energy materials gorenje which heat is released as a result of redox reactions.*

**Keywords:** aromatic nitro compound, carbon black frame, gorenje rate, catalysis, condensed phase.

В [1] показано, что катализ происходит лишь в случае, если на поверхности горения топлив формируется сажистый каркас, на котором происходит интенсивное тепловыделение и увеличение теплового потока в конденсированную фазу (к-фазу), приводящее к росту скорости горения. В результате этого, ведущей стадией процесса горения является зона каркаса, из которой в к-фазу поступает основное количество тепла (>70%), необходимого для распространения горения. При горении порохов без катализатора ведущая реакция протекает в реакционном слое к-фазы.

Возможности образования каркаса, его структура зависят от состава пороха и давления, при котором происходит горение. Сажистый каркас образуется из нитроцеллюлозы при наличии в составе пороха относительно большого (> 5-10%) количества динитротолуола, дибутилфталата, их смесей и других подобных добавок. При горении высококалорийных порохов ( $\geq 35\%$  нитроглицерина (НГЦ)), не содержащих указанных компонентов, каркас не

образуется и катализ не происходит. Для таких составов катализаторы оказывают существенное влияние лишь в сочетании с сажой, которая формирует каркас. В [2] показано, что такую же роль выполняют углеродные нанотрубки (УНТ), при этом более эффективно. Можно полагать, что катализ горения многих других энергетических материалов будет происходить по такому же механизму, как для баллистических топлив.

Поэтому целью данной работы явилось изучение влияния катализаторов горения баллистических топлив на скорость горения ароматических нитросоединений (тринитрорезорцин (ТНР), тринитрофенол (ТНФ) и динитрофенол (ДНФ)). Для сравнения исследовали ТЭН. В качестве катализаторов использовали салицилат никеля (СН) и его смесь (салицилат никеля (СН) + салицилат меди (СМ)). В качестве углеродных материалов применяли сажу (УМ-76) и углеродные нанотрубки (УНТ).

Образцы получали методом глухого прессования при давлении 450 МПа. Скорость горения определяли

на бронированных образцах диаметром 7,5 мм и высотой ~ 14 мм в приборе постоянного давления в атмосфере азота с регистрацией времени горения датчиком давления. Зависимость  $U(p)$  выражали формулой  $U=Vp^v$ . Влияние добавок на скорость горения ВВ оценивали  $Z_p = U_{доб}/U_0$ , где  $U_{доб}$  и  $U_0$  - скорость горения образца с добавкой и без него, соответственно,  $p$  - давление, при котором происходило горение.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1 и на рис. 1- 4. В качестве примера на рис.1 показана зависимость  $U(p)$  образцов ТНР.

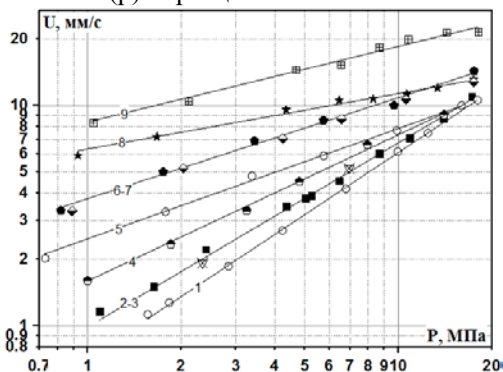


Рис.1. Влияние добавок на скорость горения ТНР: 1 - 3%СН; 2- без добавок; 3- 3%СН+0,5%УНТ; 4 - 0,9%СМ+2,1%СН; 5 - 1%УНТ, 6 - 3%СН+1,5%УНТ; 7 - 0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ; 8 - 3%СН+1%УНТ; 9 - 6%СН+2%УНТ.

Из рис.1 и табл.1 следует, что катализатор (СМ+СН) в ~ 1,43 раза увеличивает его горение без сажи и УНТ, а СН снижает скорость горения ( $Z_2 = 0,8$ ). Это, вероятно, связано с тем, что на поверхности горения не формируется каркас, способный удерживать частицы катализатора. Кроме этого, катализаторы с сажей, и особенно с УНТ, оказывают гораздо большее влияние на горение ТНР (табл.1). Для ТНР указанные добавки значительно снижают значение  $v$  (до 0,25 – 0,28) (табл.1).

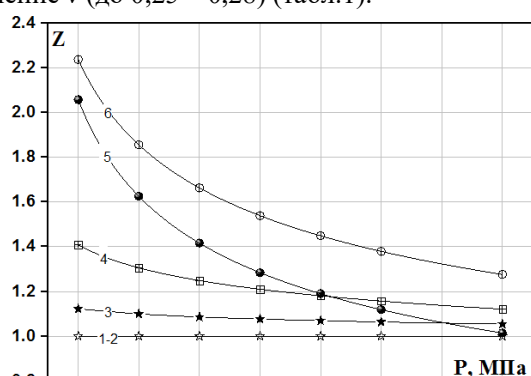


Рис.2. Зависимость эффективности действия катализаторов от давления при горении ТНР: 1 - 1%УМ-76, 2 - 0,9%СМ+2,1%СН; 3 - 3%СН, 4 - 1%УНТ, 5 - 0,9%СМ+2,1%СН+1,5%УНТ, 6 - 3%СН+1%УНТ.

На скорость горения ТНФ все добавки влияют в значительно меньшей степени, чем на ТНР (рис.2 и табл.1). Все катализаторы совместно с сажей и УНТ также слабее ускоряют горение ТНФ, чем ТНР;

например, для образцов с 3%СН+1%УНТ значение  $Z_2$  для ТНФ равно 2,24, а для ТНР – 4,26 (табл.1). При этом для ТНР величина  $v$  уменьшается до 0,25, а для ТНФ – до 0,46 (табл. 1).

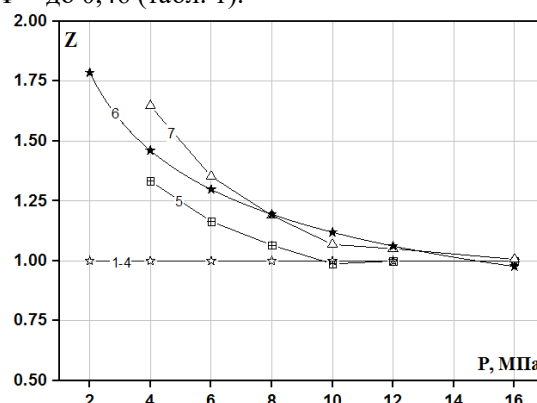


Рис.3. Зависимость эффективности действия катализаторов от давления при горении ДНФ и ТЭН:

- 1 - ДНФ+1%УМ-76; 2- ДНФ+3%СН; 3 - ТЭН+0,9%СМ+2,1%СН; 4 - ТЭН+3%СН+1%УНТ; 5 - ДНФ+3%СН+1%УМ-76; 6 - ТЭН+0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ; 7 - ДНФ+3%СН+1%УНТ.

Из табл.1 видно, что УНТ без катализатора ускоряет горение ДНФ, а сажа – нет. СН влияет на скорость горения ДНФ только при совместном введении с сажей и в большей степени с УНТ. Но это влияние относительно небольшое ( $Z_4$  равно 1,33 и 1,65 соответственно). На скорость горения ТЭН катализатор (СН) в сочетании с УНТ совсем не влияет, а комбинированный катализатор (СМ+СН) влияет только при совместном введении УНТ ( $Z_2 \sim 1,8$ ) (рис.3) и снижают значения  $v$  (от 1,05 до 0,76). Характерно также, что с увеличением количества УНТ от 1 до 1,7% значение  $Z_2$  для катализатора (СН+СМ) снижается от 1,8 до 1,45 (рис.4).

Подчеркнём, что зависимость эффективности комбинированного катализатора от соотношения катализатора и УНТ имеет экстремальный характер: величина  $Z_{max}$  находится при соотношении 3:1 (рис. 4).

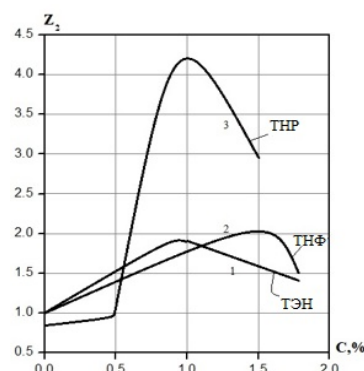


Рис. 4. Эффективность действия катализаторов при различном их соотношении с УНТ на скорость горения ВВ при давлении 2 МПа: 1 - ТЭН+0,9%СМ+2,1%СН; 2 - ТНФ+0,9%СМ+2,1%СН; 3- ТНР+3%СН.

Таблица 1. Влияние различных добавок на скорость горения ВВ

Добавки	ДНФ		ТНР		ТНР		ТЭН		Порох К	
	Z <sub>4</sub>	v	Z <sub>2</sub>	v	Z <sub>2</sub>	v	Z <sub>2</sub>	v	Z <sub>2</sub>	v
Без добавок	-	0,92	-	0,84	-	0,73	-	1,05	-	0,83
1%УМ-76	1	0,92	1,18	0,76	1	0,73	-	-	-	-
1%УНТ	1,47	0,88	2	0,50	1,40	0,62	-	-	-	-
0,9%СМ+2,1%СН	-	-	1,43	0,66	1	0,78	1	1,05	-	-
0,9%СМ+2,1%СН+1%УНТ	-	-	2,89	0,43	1,72	0,04	1,80	0,76	-	-
3%СН	1	0,92	0,76	0,94	1,13	0,70	-	-	1,60	0,64
3%СН+1% УНТ	1,65	0,77	4,26	0,25	2,24	0,46	1	1,05	-	-
3%СН+1,5%УНТ	1,92	0,70	2,94	0,46	-	-	-	-	5,20	0,52
6%СН+2%УНТ	-	-	5,94	0,35	-	-	-	-	6,10	0,44

Отмечено, что на горение исследованных нитросоединений катализаторы влияют слабее, чем на горение низкокалорийного пороха [3] (табл.1). Возможно это связано с тем, что в образовании каркаса большую роль играет НЦ, при разложении которой образуются нитевидные сажистые волокна, связанные с реакционным слоем к-фазы.

По сравнению с баллистичным порохом закономерности катализа горения изученных нитросоединений во многом качественно одинаковы. (1) Эффективность их действия катализаторов зависит от химического состава нитросоединений, а также от типа катализатора. (2) Зависимость эффективности действия различных катализаторов от соотношения их сажей и УНТ, имеет экстремальный характер. (3) Значение Z уменьшается с ростом давления и, соответственно, снижается величина параметра v.

На основании изложенного можно полагать, что катализ горения ароматических нитросоединений, в

результате которого увеличивается скорость их горения, происходит на каркасе, как и при горении баллистичных топлив. В подтверждение этого могут служить результаты исследований влияния катализатора (3%СН+1%УНТ) на температурный профиль волны горения ТНР. С помощью вольфрам-рениевых термопар толщиной 3-5 мкм температурный профиль ТНР без добавок и с 3%СН+1%УНТ определяли при давлении 2 МПа в приборе постоянного давления в атмосфере азота.

Из рис.5 и табл.2 видно, что катализатор увеличивает температуру поверхности горения на ~ 65 К, в 2,7 раза увеличивает градиент температуры в зоне над поверхностью горения и сокращает расстояние во всех зонах горения. В результате этого скорость тепловыделения в зоне, примыкающей к поверхности горения увеличивается в 13,5 раз.

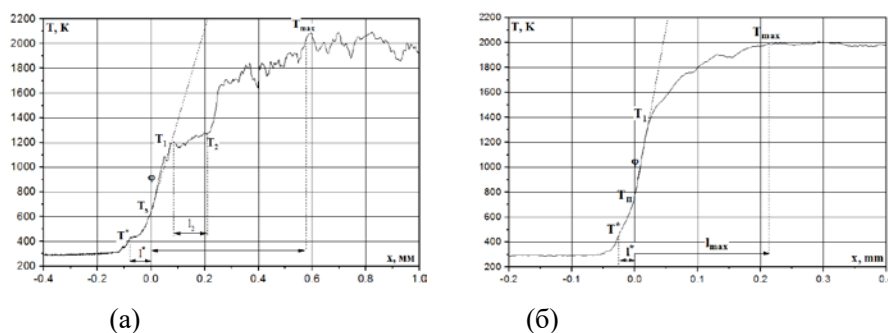
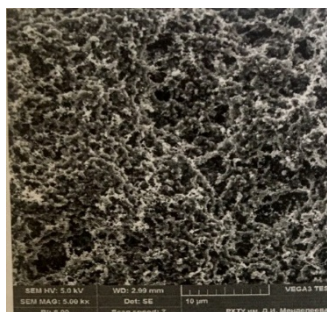


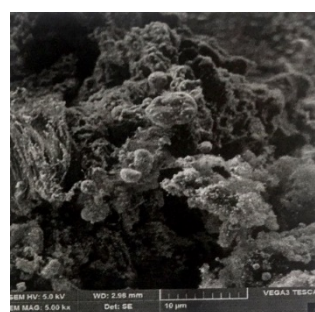
Рис.5 — Распределение температуры в волне горения ТНР без добавок (а) и ТНР+3%СН+1% УНТ при давлении 2 МПа

Таблица 2. Средние параметры температурного профиля в волне горения образцов ТНР

ТНР	T*		T <sub>n</sub> , К	φ*10 <sup>-4</sup> , К/см	T <sub>1</sub>		T <sub>2</sub>		T <sub>max</sub>		T <sub>г</sub> , К (расчет)
	К	l*, мм			К	l <sub>1</sub> , мм	К	l <sub>2</sub> , мм	К	l <sub>max</sub> , мм	
Без добавок	-2	-0,001	-14	-0,65	-120	-0,015	-164	-0,033	-13	-0,071	2708
	432	0,080	683	8,50	1200	0,060	1220	0,136	1993	0,650	
	+3	+0,002	+10	+0,47	+80	+0,012	+126	+0,064	+7	+0,078	
3%СН+1%УНТ	-5	-0,002	-14	-1,18	-70	-0,001	-	-	-20	-0,012	2472
	460	0,017	748	23,25	1400	0,028	-	-	2020	0,212	
	+7	+0,003	+17	+1,75	+40	+0,003	-	-	+25	+0,014	



(a)



(б)

Рис.6 - Поверхность погашенного ТНР без добавок (а) и с 3%СН+1%УНТ (б)

С помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского электронно-зондового микроанализа были исследованы структура и элементный состав каркаса на поверхности горения погашенных образцов ТНР при давлении 2 МПа. Результаты показали, что поверхность погашенного образца без добавок на 40 % покрыта углеродом (рис.6а), а для образца с 3%СН+1%УНТ наблюдается плотный углеродный каркас, покрывающий ~ 50% поверхности (рис.6б). На основании этих результатов рассчитан по методике [4] коэффициент теплопроводности каркаса для образца с катализатором и УНТ, который значительно (в ~ 8 раз) выше, чем каркаса для образца без катализатора. При использовании полученного значения  $\lambda_{\text{каркас}}$  в расчете теплового баланса к-фазы по уравнению (1) показано, что для ТНР с катализатором основное количество тепла (~ 98%), необходимого для распространения горения, поступает в к-фазу из каркаса, который является ведущей зоной.

$$C_p(T_p - T_0) + Q_{пл} + (1 - \eta) Q_{исп} = q\lambda + Q_k \quad (1)$$

Таким образом, закономерности и механизм катализа горения нитросоединений и порохов идентичны, т.е. катализ происходит лишь на каркасе. Эти результаты можно применить ко всем энергетическим материалам, при горении которых тепло выделяется в результате окислительно-восстановительных реакций.

#### Список литературы

1. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И. Ведущая зона горения баллиститных порохов с катализаторами // ФГВ. 1995, Т. 31, №2, С. 32-40.
2. Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха // ДАН. 2018, Т. 483, № 6, С. 628-630.
3. Милёхин Ю.М., Денисюк А.П., Василевская Н.И., и др. Универсальный катализатор горения баллиститных твёрдых ракетных топлив (БРТ) // Патент РФ № 2731103. – 2020.
4. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. —Л.: Энергия. 1974. -264с.

УДК 662.352:661.311.11

Аверьянов А.А., Гулаков М.Ю., Денисюк А.П.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ НИТРИТА АММОНИЯ

**Аверьянов Артем Андреевич**, студентка 6-го курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: 170968@muctr.ru;

**Гулаков Михаил Юрьевич**, аспирант 6-го курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

**Денисюк Анатолий Петрович**, д.т.н., профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

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

*В работе предложены пути регулирования комплекса свойств порохов на основе нитрата аммония, для использования их в гражданских целях (геофизические и градобойные ракеты, различные газогенераторы). Показано, что значительное снижение чувствительности пороха к удару достигается введением в его состав 2-3% фторопласта, за счет одновременного повышения прочностных и деформационных свойств. Экологичность продуктов горения обеспечивается использованием в качестве катализатора горения салицилата железа в индивидуальном виде и совместно с углеродными нанотрубками, позволяющих регулировать скорость горения и снизить зависимость ее от давления в различных его интервалах. Для почти полного устранения фтороводорода в продуктах горения пороха в его состав вводится 2% Al, который реагирует с ним с образованием  $AlF_3$  (концентрация фтороводорода уменьшается в 23 раза).*

**Ключевые слова:** нитрат аммония, чувствительность к удару, катализ горения, экологически безопасный катализатор.

## REGULATION OF THE COMPLEX PROPERTIES OF FUEL BASED ON AMMONIUM NITRITE

Averyanov A.A., Gulakov M.Yu., Denisyuk A.P.

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

*The paper suggests ways to regulate the complex properties of ammonium nitrate-based powders for their use for civilian purposes (geophysical and hail rockets, various gas generators). It is shown that a significant decrease in the sensitivity of gunpowder to impact is achieved by introducing 2-3% fluoroplast into its composition, due to a simultaneous increase in strength and deformation properties. Gorenje gorenje gorenje products are ensured by the use of iron salicylate as a combustion catalyst in individual form and together with carbon nanotubes, allowing to regulate the rate of combustion and reduce its dependence on pressure in its various intervals. To almost completely eliminate hydrogen fluoride in the combustion products of gunpowder, 2% Al is introduced into its composition, which reacts with it to form  $AlF_3$  (the concentration of hydrogen fluoride decreases by 23 times).*

**Keywords:** ammonium nitrate, impact sensitivity, gorenje catalysis, environmentally safe catalyst.

Известно, что пороха широко используются для хозяйственных целей. Они должны соответствовать ряду требований: иметь регулируемую скорость горения, низкую зависимость ее от давления, в продуктах горения не должно содержаться экологически опасных газов и твердых веществ. Очень важно, чтобы они обладали низкой чувствительностью к различным воздействиям (удару, трению и др.). Кроме того, для таких порохов необходимо иметь широкую сырьевую базу, что обеспечит их низкую стоимость. Несомненно, что в этом плане вызывает интерес топлива на основе нитрата аммония (НА), для использования их в различных газогенераторах (системы пожаротушения, газовые рули, подушки безопасности) в геофизических и градобойных ракетах. В [1] были изучены пороха с высоким (70 – 75%) содержанием нитрата аммония, который вводили в низкокалорийный порох. В результате этого получался состав с повышенной энергетикой, с

пониженной температурой горения, что практически очень важно. Топливо получали с использованием вальцевания и проходного прессования. Это обеспечивало его высокие механические характеристики. Для таких порохов в [2] предложены эффективные комбинированные катализаторы горения – соли никеля, бихромат калия и сажа. Они не только увеличивают скорость горения топлив, но и снижают параметр  $v$  в законе скорости горения  $U=BP^v$  от 0,8 до ~0,4. В [3] показано, что замена сажи на углеродные нанотрубки (УНТ) приводит к усилению действия катализатора. Однако, в продуктах горения этих порохов содержатся токсичные соединения хрома и никеля, а также фтористый водород, что может затруднить их использование. Кроме того, чувствительность указанных составов к механическому воздействию вообще не определялась. Эта характеристика является чрезвычайно важной для обеспечения безопасности

получения зарядов порохов и их использования. Поэтому задачей данной работы явилось:

- изучение влияния на скорость горения пороха с НА экологически безопасного катализатора – салицилата железа (СЖ), предложенного в [5], вводимого в индивидуальном виде или в сочетании с УНТ («Таунит-М»);

- исследование чувствительности топлив и путей ее уменьшения.

Базовый низкокалорийный порох, в который вводили НА, имеет следующий состав: 34,9% нитроцеллюлозы (НЦ), пластифицированной 41,1% динитратом диэтиленгликоля, 14,8% динитротолуола и 6,6% дибутилфталата, с соотношением НЦ к пластификаторам равным  $\sim 1,8$ . Такое соотношение позволило ввести в этот порох 70% НА. Базовый порох также содержал 1% индустриального масла; 1,6% стабилизатора химической стойкости (централит №2). Главное то, что для снижения чувствительности к удару и улучшения реологических и физико-механических характеристик в его состав вводили политетрафторэтилен (фторопласт-4) в количестве от 1,5 до 3%.

При термомеханическом воздействии на пороховую массу в процессе ее вальцевания и проходного прессования фторопласт образует в объеме пороха взаимопроникающие трехмерные структуры, которые увеличивают прочность и эластичность образца [4]. Для нейтрализации в продуктах горения HF, в порох вводили Al, при взаимодействии с которым образуется  $AlF_3$ . Скорость

горения определяли в приборе постоянного давления в атмосфере азота методом угловых точек. Эффективность действия катализатора оценивалась параметром  $Z=U_{кат}/U_0$ , где  $U_{кат}$  – скорость горения топлива с катализатором,  $U_0$  – без катализатора, а также влиянием его на параметр  $v$ . Чувствительность к удару определяли на копре К-44 П в соответствии с ГОСТ 4545-88.

В таблице 1 представлен термодинамический расчет продуктов горения порохов, содержащих алюминий и без него. Видно, что количество HF в продуктах горения в 23 раз меньше для образцов, содержащих 2-5% Al, чем в топливе без алюминия.

Влияние 2% СЖ на скорость горения базового топлива в индивидуальном виде и в сочетании с УНТ представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

Таблица 1. Состав продуктов горения при охлаждении от температуры горения 2404 К до 600 К при 0,1 МПа

Состав продуктов	без Al	2% Al	5% Al
CO	0,04	0,05	0,01
CO <sub>2</sub>	33,4	36,9	34,2
CH <sub>4</sub>	1,4	4,2	4,7
H <sub>2</sub>	0,2	0,2	0,2
H <sub>2</sub> O	35,7	27,9	25,8
N <sub>2</sub>	27,7	26	25,3
HF	1,6	0,07	0,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,6	7,6
AlF <sub>3</sub>	-	1,4	1,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,5	0,5

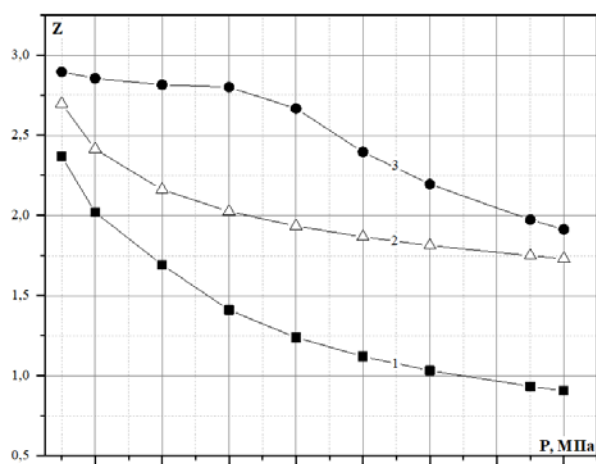


Рис. 1. Влияние различных добавок на скорость горения базового топлива:

1 – 2% СЖ; 2 – 3% УНТ; 3 – 2% СЖ+3% УНТ

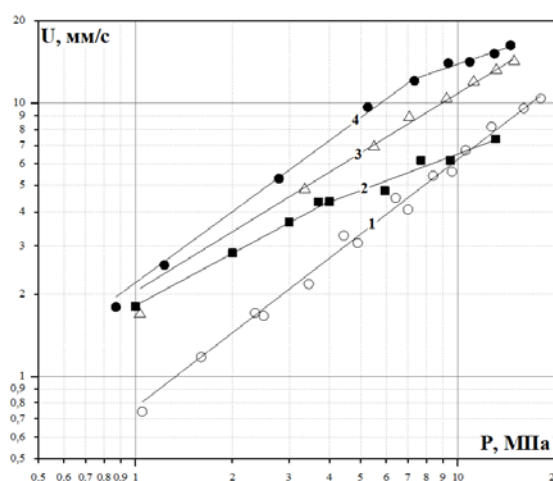


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления для базового состава с различными катализаторами:

1 – без катализатора; 2 – 2% SalFe; 3 – 3% УНТ; 4 – 2% SalFe+3% УНТ.

Таблица 2. Влияние УНТ на эффективность действия 2% СЖ

Количество добавок, %	Закон горения $U=BP^v$			$U_1$ , мм/с	$Z_1$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$	$Z_{16}$
	$B$	$v$	$\Delta P$ (МПа)					
Базовый образец	0,8	0,88	1–16	0,8	-	5,8	-	-
3% УНТ	2,1	0,72	1 – 16	2,1	2,7	10,8	1,9	1,7
2%СЖ	1,8	0,65	1–4	2,8	2,4	6,2	1,1	0,9
	2,3	0,43	4 – 16					
2%СЖ+1%УНТ	2,3	0,67	1 – 16	2,3	2,9	10,8	1,8	1,7
2%СЖ+1,5%УНТ	2,3	0,71	1 – 16	2,3	2,9	11,8	1,9	1,9
2%СЖ+2%УНТ	2,4	0,77	1 – 5	2,4	3,0	13,0	2,1	1,9
	4,5	0,46	5 – 16					
2%СЖ+3%УНТ	2,2	0,86	1 – 4	2,3	2,9	13,8	2,4	1,9
	5,5	0,47	4 – 16					

Из таблицы 2 и рисунка 1, 2 видно, что влияние 2% СЖ уменьшается с ростом давления, что приводит к существенному снижению параметра  $v$  от 0,88 до 0,43 в широком интервале давления (4 – 16 МПа).

УНТ оказывают необычное влияние на эффективность действия катализатора: при пониженном давлении несколько повышают ее (например, при 1 МПа в 1,25 раза, а при повышенном (более 10 МПа) - значительно увеличивают. Таким образом, существенно возрастает диапазон давления, в котором возможно увеличивать скорость горения.

Результаты исследования чувствительности образцов с различным содержанием фторопласта приведены в таблице 2. Опыты на образце без фторопласта не проводились, так как без него невозможно получить качественный образец.

б) и г) менее 10% поверхности) (Рис. 3). Они не способны обеспечить распространить горение по всей поверхности и вглубь таблетки. Это, вероятно, обусловлено тем, что прекращалось распространение процесса, возникшего в отдельных точках, за счет поглощения тепла и неспособности к дальнейшему самостоятельному горению. При 2% и 3% Ф-4 чувствительность равна 0. Это связано с тем, что при таком количестве фторопласта образовалась однородную взаимопроникающая структура, которая значительно повышает прочность и эластичность образца [4] и при этом уменьшается объем пороха, находящегося между нитями фторопласта, которые прерывают передачу тепла от возникшего очага к следующему объему исходного пороха.

Таблица 3. Чувствительность базового топлива к удару с различным содержанием фторопласта

Количество фторопласта, %	Частота взрывов, %
1,5	68 (отдельные мелкие очаги)
2	0
3	0

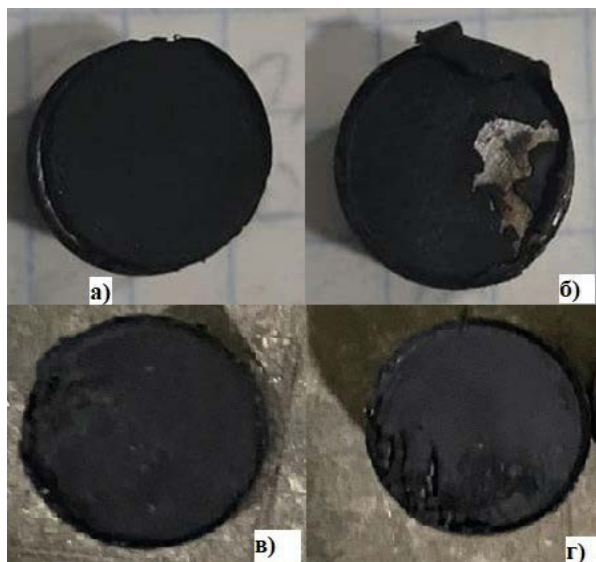


Рис.3. Локальные очаги воспламенения, образовавшиеся при ударе образца с 1,5% Ф-4: а - образец перед испытанием; б, в, г – образцы после испытания.

Для образца с 1,5% фторопласта в 68% опытов наблюдается лишь появление на поверхности нескольких небольших (1x2 мм) очагов разложения (для образца в) составляет меньше 1%, а для образцов

Таблица 4. Чувствительность к удару составов с НА, содержащих различные добавки

	Содержание СЖ и ТМ	Частота взрывов, %
1,5%Ф-4	2%+3%	84
3%Ф-4	2%+3%	0

Для образцов с катализаторами (таблица 4) наблюдается аналогичная картина с появлением относительных небольших очагов разложения,



которые не распространяются на всю поверхность и в глубь образца.

Видно, что образцы с 1,5% Ф-4, при одинаковом количестве порошкообразных добавок, имеют более высокую чувствительность к удару, в отличие от образцов с 3% Ф-4.

В результате проведенных исследований показана возможность получения пороха, содержащего 70% НА, с регулируемой скоростью горения, с пониженной зависимостью от давления в широком его интервале, с продуктами горения, в которых нет токсичных веществ, низкой чувствительностью к механическому воздействию (удару) и с улучшенным комплексом физико-механических характеристик.

#### Список литературы

1. Денисюк А. П., Тве Е Зо, Чжан Хуэй Кунь. Горение энергетических композиций на основе

активных связующих с нитратом аммония различной дисперсности // Вестник Казанского технологического ун-та, 2007. Т. 3-4. С. 142-147.

2. Денисюк А. П., Тве Е Зо, Черных С. В. Использование нитрата аммония в баллистических порохах // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – Т. 5. – С. 39-43.

3. Денисюк А.П., Гулаков М.Ю., Сизов В.А. и др. Влияние катализаторов на скорость горения топлив на активном связующем с нитратом аммония // Горение и взрыв. – 2020. – Т. 13, № 4. – С. 114-119.

4. Ульянова Е. В., Денисюк А. П., Е Зо Тве, Русин Д. Л. Баллистические пороха с нитратом аммония // Успехи в химии и химической технологии. 2011. №12 (128).

5. М. Ю. Гулаков, А. П. Денисюк, А. А. Аверьянов. Регулирование комплекса свойств топлива на основе нитрата аммония // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 4. – С. 28-35.

УДК 662.352:662.311.11

Ярмизина М.В., Михалёв Д.Б., Готфрид С.Д., Сизов В.А.

## РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ, РЕОЛОГИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОПЛИВА

**Ярмизина Мария Вячеславовна**, студентка 6-го курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: 170980@muctr.ru;**Михалёв Дмитрий Борисович**, старший преподаватель кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;**Готфрид Софья Дмитриевна**, инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;**Сизов Владимир Александрович**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

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

*Исследованы баллистические и реологические характеристики баллистического топлива типа РНДСИ. Комплекс изученных свойств улучшен за счет добавленного модификатора: тетрафторэтилена.***Ключевые слова:** баллистическое топливо, тетрафторэтилен, баллистические характеристики, реологические характеристики, пороховые генераторы давления, системы пожаротушения.

## DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF BALLISTIC, RHEOLOGICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF FUEL

Yarmizina M.V., Mikhalev D.B., Gotfrid S.D., Sizov V.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The ballistic and rheological characteristics of a ballistic fuel of the RNSDI type are investigated. The complex of studied properties is improved due to the added modifier: tetrafluoroethylene.***Keywords:** ballistic fuels, tetrafluoroethylene, ballistic characteristics, rheological characteristics, powder pressure generators, fire extinguishing systems.

В настоящее время на арсеналах и складах скопилось большое количество отслуживших свой срок эксплуатации баллистических топлив различных марок. Данные топлива по ряду показателей не удовлетворяют современным требованиям. Целью работы является возможность модернизации топлива типа РНДСИ для улучшения его баллистических и эксплуатационных характеристик. Данный вид топлива может использоваться для различных нужд народного хозяйства, в газогенераторах при низких давлениях, к примеру, в системах пожаротушения.

Анализ литературных источников показал, что галогенсодержащие добавки способны улучшить технологические показатели и усовершенствовать другие: баллистические и эксплуатационные характеристики, исходя из вышесказанного, была выбрана и введена добавка: фторопласт-4.

Таблица 7. Компонентный состав топлива

Компонент	Содержание компонента в масс. %
НЦ+нитроэфирные пластификаторы	93,5
Стабилизатор химической стойкости	2,0
Окись свинца	2,0
Окись кобальта	0,5
Прочие (мел, ВМ)	2

В работе были изучены баллистические характеристики: зависимость скорости горения от давления и от температуры, а также определены реологические параметры, необходимые для переработки топлива.

Фторопласт, как известно, способен улучшить целый комплекс свойств, в данном случае он необходим для повышения скорости горения при низких давлениях (0,1-3 МПа) и снижения ее при средних (6-10 МПа), что приводит к уменьшению показателя в уравнения скорости горения  $v$ . [1]

Ввод фторопласта производился сверх 100% с шагом 0,5% в пределах от 0,5 до 2,0%. Эффективность действия фторопласта оценивалась с помощью величины  $Z=U/U_0$ , где  $U$ -скорость горения топлива с добавкой,  $U_0$ -скорость горения базового топлива.

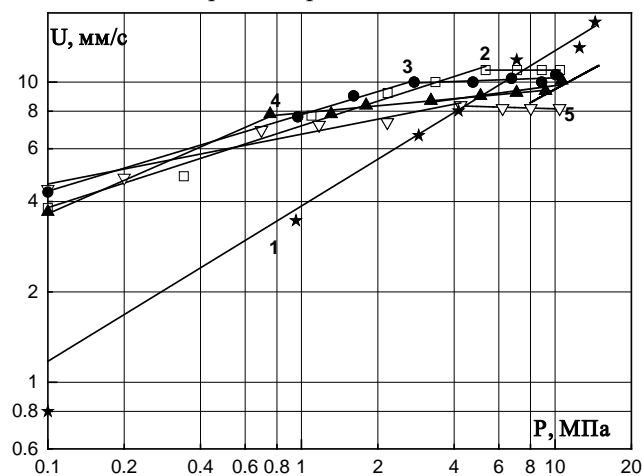


Рисунок 1 – Влияние Ф-4 на скорость горения базового топлива:

1 – базовое топливо, 2 – 0,5% Ф-4; 3 – 1% Ф-4; 4 – 1,5% Ф-4; 5 – 2% Ф-4

Таблица 2 – Влияние фторопласта-4 на параметры горения базового топлива

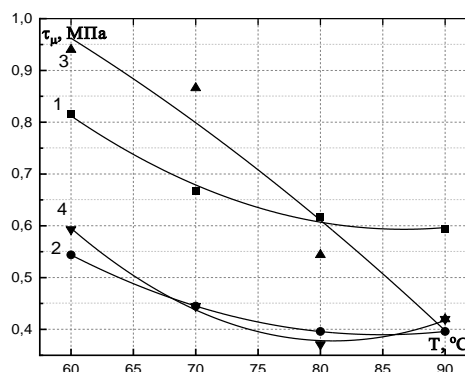
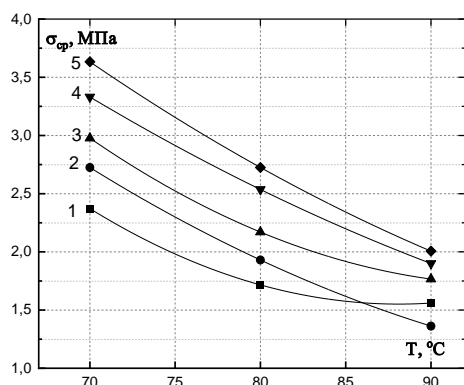
РНДСИ	В	$\nu$ (р, МПа)	$U_{0,1}$ , мм/с	$Z_{0,1}$	$U_4$ , мм/с	$Z_4$	$U_{10}$ , мм/с	$Z_{10}$
исходное топливо	3,79	0,52	0,8	-	7,8	-	12,5	-
0,5% Ф-4	6,48 7,84	0,32 (0,1-5) 0,25 (5-12)	3,4	4,3	10,1	1,3	13,9	1,1
1% Ф-4	7,79 10,97	0,26 (0,1-3) 0 (3-12)	4,5	5,6	11,0	1,4	11,0	0,9
1,5% Ф-4	9,11 7,89	0,32 (0,1-0,6) 0,08 (0,6-12)	4,3	5,4	8,7	1,1	9,8	0,8
2% Ф-4	7,71 9,63	0,10 (0,1-4) 0,03 (4-10)	4,4	5,5	8,9	1,1	10,3	0,8

Скорость горения составов при введении фторопласта резко увеличивается при сжигании при атмосферном давлении. С ростом давления эффективность действия фторопласта снижается, при 4 МПа скорости модифицированных образцов превосходят базовый состав в 1,1-1,4 раза, увеличение давления до 10 МПа приводит к незначительному падению скорости относительно базового состава. При вводе фторопласта свыше 1% наблюдается снижение  $\nu$  от 0,52 до 0 в широком интервале давления (3-12 МПа), при дальнейшем увеличении содержания Ф-4 до 2%  $\nu$  практически не изменяется, близко к 0.

Полученные результаты опираются на общее поведение фторопласт в модельных композициях: при переработке составов в них образуется трехмерная взаимопроникающая сетка, что препятствует

агломерации частиц катализаторов в процессе горения и увеличивает каталитическое действие, участвует в процессе горения в качестве дополнительного окислителя, формирует структуры из теплопроводящих волокон, тем самым способствует передачи тепла в конденсированную фазу.

Помимо баллистических характеристик, были проведены реологические исследования. Результаты реологических исследований представлены на рисунках 2-4. Установлено, что данный состав подчиняется основным закономерностям поведения, характерным для полимерных композиций, а именно, с ростом температуры от +70 °С до +90 °С наблюдается снижение величины прочности на срез от 2,3 МПа до 1,5 МПа (рис. 2) и внешнее трение с ростом температуры также снижается от значения 0,8 МПа до 0,6 МПа (рис. 3).



Рисунки 2, 3 – Зависимость величины  $\sigma_{ср}$  (слева) и  $\tau_{\mu}$  (справа) от температуры при  $N=10$  МПа: 1-без Ф-4, 2-0,5% Ф-4, 3-1% Ф-4, 4-1,5% Ф-4, 5-2% Ф-4

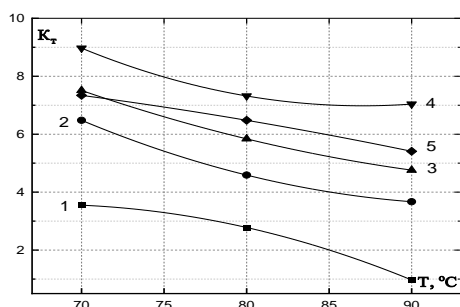


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента технологичности от температуры: 1-без Ф-4, 2-0,5% Ф-4, 3-1% Ф-4, 4-1,5% Ф-4, 5-2% Ф-4

Ввод фторопласта приводит к росту коэффициента технологичности  $K_t$  (рис. 4), в сравнении со значениями для исходного состава, во всем исследуемом температурном диапазоне. Данный факт связан с тем, что фторопласт весьма эффективно увеличивает внутреннее трение с одновременным снижением значений внешнего трения вследствие образования фторопластом трехмерной структуры. Оптимальным содержанием фторопласта по приведенным данным можно считать 1,5%.

#### Список литературы

[1] Д.Л. Русин 2008, Основы комплексного модифицирования полимерных композитов, перерабатываемых методом проходного прессования

УДК 338:22

Юркин М.Е., Аверина Ю.М.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВКЛАДА РХТУ В ДОСТИЖЕНИЕ НАЦИОНАЛЬНЫХ ЦЕЛЕЙ РАЗВИТИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Юркин Максим Евгеньевич – магистр 1-го года обучения кафедры ЛогЭКИ; [180796@muctr.ru](mailto:180796@muctr.ru)

Аверина Юлия Михайловна – заместитель начальника УТТ, и.о. заведующий кафедры ЛогЭКИ РХТУ имени Д. И. Менделеева,

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

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

*В статье рассмотрен вклад РХТУ им. Д. И. Менделеева в достижение национальных целей развития Российской Федерации на период до 2030 года. Описаны основные подразделения и ключевые показатели достижения стратегических ориентиров.*

*Ключевые слова: инновации, технологическое предпринимательство, стартап, трансфер технологий.*

## STUDY OF THE CONTRIBUTION OF THE RCTU TO THE ACHIEVEMENT OF THE NATIONAL DEVELOPMENT GOALS OF THE RUSSIAN FEDERATION

Yurkin M. E., Averina J. M.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

9 Miusskaya Square, Moscow, 125047, Russia.

*The article considers the contribution of the MUCTR to the achievement of the national development goals of the Russian Federation for the period up to 2030. The main divisions and key indicators of achieving strategic targets are described.*

*Keywords: innovation, technological entrepreneurship, startup, technology transfer.*

### Введение

На сегодняшний день в связи с ускоренным развитием стратегических областей науки приоритетным является создание импортозамещающих производств и создание высокотехнологичной продукции собственного производства. Для успешной реализации задач необходимо сократить путь внедрения инноваций на производство.

### Основная часть

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева), а также другие российские университеты и научные институты, обладают значительным потенциалом по созданию и коммерциализации разработок в сфере химии и химических технологий. РХТУ им. Д.И. Менделеева располагает технологическим заделом, богатым опытом в инжиниринге и организации производства, сильными позициями в отраслевой экспертизе, высоким уровнем образовательных компетенций и качественной сетью научно-исследовательских связей, в том числе международного уровня [1]. Как ведущий вуз России в сфере химических технологий, в настоящее время РХТУ им. Д.И. Менделеева послужил базой для создания инновационного научно-технологического центра «Долина Менделеева». Технологическая долина, продолжая традиции на базе опыта РХТУ имени Д.И. Менделеева, будет концентрировать компетенции в сфере химических исследований, создавать базу для размещения на территории центра всех участников цепочки создания инноваций, предоставлять инфраструктуру для обеспечения потребностей компаний-резидентов, готовить и привлекать кадры

по ключевым направлениям деятельности центра, обеспечивать доступ к сетевой экосистеме поддержки кооперации между наукой, бизнесом и инвестиционным сообществом [2].

Становление системы трансфера и коммерческого использования технологий в образовательных и научных учреждениях появились в России вместе с рыночной экономикой [3]. Однако наиболее эффективная законодательная и нормативная инициатива в этой сфере осуществлена 2 августа 2009 г. в виде Федерального закона N 217-ФЗ «О внесении изменений в отдельные законодательные акты российской федерации по вопросам создания бюджетными научными и образовательными учреждениями хозяйственных обществ в целях практического применения (внедрения) результатов интеллектуальной деятельности», в рамках которого учебные и научные учреждения получили право создавать хозяйственные общества - "малые инновационные предприятия" - без согласования с собственником при условии внесения бюджетным учреждением в уставный капитал МИП результата интеллектуальной деятельности. Значение данного федерального закона для деятельности ВУЗов сложно переоценить. Помимо финансовых результатов, он дал психологический и мотивационный толчок для молодых инноваторов, которые получили инструментарий с понятным алгоритмом коммерциализации результатов интеллектуальной деятельности.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева успешно интегрированы методики, предложенные федеральным законом, и программы Фонда Содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Так, победители

программы «Умник» имеют возможность создать малое инновационное предприятие с правом пользования интеллектуальной собственностью вуза в уставном капитале для дальнейшего участия в программах Фонда («Старт», «Коммерциализация» и др.).

В соответствии с 217-ФЗ, в период 2010–2022 гг. с участием РХТУ им. Д. И. Менделеева было создано более 50 дочерних организаций.

Основным видом деятельности хозяйствующих обществ являются научные исследования и разработки в области естественных и технических наук [4]. Помимо этого, все хозяйствующие общества имеют дополнительные виды деятельности, среди которых поставка химических реагентов, производство оборудования и продукции для водоочистки и водоподготовки, разработка и внедрение в производство безотходных и энергосберегающих технологий, переработка и хранение промышленных отходов, разработка программного обеспечения, консультирование и проведение работ по вопросам управления, лизинга, факторинга, инжиниринга, маркетинга, приобретения и продажи «ноу-хау», оказание образовательных услуг и др.

Безусловно, данный федеральный закон имеет ряд неопределенностей и недостатков, требующих нормативных доработок. Однако, он открыл дорогу в инновационный бизнес многим талантливым молодым ученым, то есть являлся толчком для развития современной экономической системы в области наукоемкого и инновационного бизнеса.

Нужно отметить, что при осуществлении инновационной деятельности предприятия химического комплекса сталкиваются со следующими проблемами:

- необходимость масштабного инвестирования в инновации при условии некоторого дефицита ресурсов внутри отрасли;
- повышенные риски инновационной деятельности в сравнении с покупкой готовых технологий;
- отсутствие ряда элементов инвестиционной и инновационной инфраструктуры, прежде всего в сфере проектного финансирования.

Кроме того, большинство научных организаций и стартапов не имеют достаточной квалификации для работы на рынке, что усугубляется нехваткой связей и менторской поддержки, которые необходимы для тестирования продукта/услуги и бизнес-модели стартапа, а также для его продвижения. В этих условиях выход на рынок является практически невыполнимой задачей для стартапов без сотрудничества с компаниями – потребителями химических технологий и создания масштабной поддерживающей инфраструктуры (менторской, финансовой, инфраструктурной).

Таким образом, в стране существует критическая необходимость в создании экосистемы разработки и внедрения химических технологий, которая объединила бы ученых и предпринимателей,

стартапы по коммерциализации разработок, крупные компании – потребителей новых технологий и инвесторов.

В целях объединения элементов существующей инфраструктуры и выстраивания единого поля принято решение о формировании отраслевого Центра трансфера технологий. Центр трансфера технологий действует как посредник между всеми заинтересованными сторонами и обеспечивает условия для разработки технологических решений под требования/запросы крупных компаний, формирования стартапов для доработки и коммерциализации решений, и привлечения поддержки в стартапы (в том числе инвестиций). Кроме того, в периметре Центра трансфера технологий сосредоточится аналитическая работа для химической отрасли и проведение исследований научно-технологических и рыночных тенденций на международном уровне, экспертиза инновационных проектов, анализ патентного поля, а также участие в координации инновационной деятельности в химическом секторе (создание базы данных инновационных разработок, организация семинаров, конференций и других мероприятий).

РХТУ им. Д.И. Менделеева является базовой организацией для Центра трансфера технологий и предоставит полную поддержку для формирования экосистемы сотрудничества между крупными компаниями и стартапами, а также свою инфраструктуру (лаборатории и оборудование) и поддержку научно-образовательных подразделений для разработки и тестирования технологий для компаний. Университет, как ведущая научно-образовательная организация в России в сфере химических технологий, обладает всеми необходимыми условиями для формирования такой экосистемы:

- Лидерство среди химико-технологических вузов России;
- Фундаментальность и широкий профиль подготовки специалистов;
- Многообразие форм организации учебного процесса;
- Органичное сочетание учебной и научной деятельности;
- Развита научная и инновационная инфраструктура: 11 факультетов и институтов (на правах факультета), 20 проблемных научно-исследовательских лабораторий, МИЦ, инжиниринговый центр, ИНТЦ «Долина Менделеева»;
- Наличие более чем 300 завершенных научных разработок, готовых к внедрению.

Центр трансфера технологий будет привлекать научно-исследовательские команды и стартапы из всех регионов страны, а также работать со всеми заинтересованными российскими химическими компаниями. В свою очередь результаты интеллектуальной деятельности таких команд и стартапы, внедряющие передовые разработки в сфере химических технологий, могут быть интересны для

крупных компаний России и зарубежных стран, а также для инвесторов более поздних стадий.

В рамках программы «Приоритет 2030» были сформированы стратегические ориентиры Центра трансфера технологий до 2030 года, при этом уже в среднесрочной перспективе работа Центра должна перейти на самокупаемость и приносить положительные финансовые потоки [5].

Для мониторинга достижения стратегических ориентиров сформирована система КРІ, включающая в себя ключевые показатели динамики развития Центра трансфера технологий.

#### **Заключение**

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, являясь ведущим ВУЗом России в сфере химических технологий, обладает всеми необходимыми условиями для ускоренного развития стратегических направлений науки и промышленности. На базе РХТУ создается множество инновационных научно-технологических центров, которые позволят достичь целей программы «Приоритет 2030» и стать прогрессивным современным университетом - центром научно-технологического и социально-экономического развития страны.

#### **Список литературы**

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 19.02.2019 № 162 "Об утверждении Правил разработки, утверждения, реализации, корректировки и завершения комплексных научно-технических программ полного инновационного цикла и комплексных научно-технических проектов полного инновационного цикла в целях обеспечения реализации приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации"
2. Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. [Электронный ресурс]: <https://www.muotr.ru/>
3. «Концепция ситуационного управления многоассортиментными химико-технологическими предприятиями в условиях рынка». Мешалкин В. П., Клименкова Л.А.
4. «Проблемы и перспективы развития российского бизнеса в условиях глобализации экономики». Мешалкин В. П., Петров И. А., Фомченкова Л. В.
5. РХТУ им. Д. И. Менделеева/Приоритет 2030. [Электронный ресурс]: <https://priority2030.ru/analytics/5zkswip5kv/about/>

УДК 628.31

Кузин Е.Н.

## ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КОАГУЛЯНТОВ

Кузин Евгений Николаевич – к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20. Kuzin.e.n.@muctr.ru

*В статье рассмотрены основные аспекты применения комплексных титансодержащих реагентов в процессах очистки сточных вод сложного состава (нефтехимическая, пищевая и др. направления промышленности). Приведены основные достоинства и недостатки титансодержащих реагентов в сравнении с традиционными алюминий или железосодержащими коагулянтами. Проведена эколого-экономическая оценка процесса очистки воды при использовании новых и традиционных реагентов.*

*Ключевые слова: комплексные титансодержащие реагенты, очистка воды, коагуляция*

## ENVIRONMENTAL AND ECONOMIC ASPECTS OF THE USE OF COMPLEX TITANIUM-CONTAINING COAGULANTS

Kuzin E. N.

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

*The article discusses the main aspects of the use of complex titanium-containing reagents in the treatment of wastewater of complex composition (petrochemistry, food and other industries). The main advantages and disadvantages of titanium-containing reagents are given in comparison with traditional aluminum or iron-containing coagulants. An economic assessment of the cost of the water purification process using new and traditional reagents was carried out.*

*Keywords: complex titanium-containing reagents, water treatment, coagulation*

### Введение

Вопросам повышения эффективности процесса очистки сточных вод сложного состава уделяется все больше внимания. Традиционные коагулянты на основе солей алюминия или железа морально устарели и уже не способны выполнять поставленные перед ними задачи и обеспечивать заданный нормативной документацией уровень очистки. Кроме того, несмотря на относительно высокую эффективность, данные реагенты имеют существенные недостатки. Так, соли алюминия не эффективны в холодной воде или в кислой/щелочной среде, а применение коагулянтов на основе солей железа приводит к образованию значительных объемов трудно утилизируемого, высокоабразивного и коррозиоактивного осадка [1-2].

Наиболее сложным сточными водами, направляемыми на стадию физико-химической очистки с использованием процессов коагуляции, являются стоки:

- Нефтедобывающей и нефтехимической промышленности;
- Пищевой промышленности (молочная, кондитерская, спиртовая, масложировая и пр.);
- Сточные воды цветной металлургии (электрохимические и гальванические процессы).

В качестве наиболее эффективной замены традиционным реагентам могут выступать бинарные алюможелезные реагенты [1-2], алюмокремниевые коагулянт [3] или соли титана [4-5]. Указанные реагенты лишены большинства недостатков индивидуальных алюминий или железосодержащих коагулянтов, однако отсутствие промышленных

технологий их производства или крайне высокая стоимость (в частности, для солей титана) существенно ограничивают сферы применения данных реагентов. Наиболее перспективным вариантом в настоящее время являются комплексные титансодержащие реагенты, полученные модификацией традиционных алюминий или железосодержащих коагулянтов добавкой солей соединений титана. С учетом того факта, что массовая доля добавки соединений титана не превышает 10 % масс. от массы основы (соли алюминия/железа) увеличение стоимости комплексных реагентов будет минимально, при это эффективность комплексных коагулянтов будет значительно выше эффективности коагулянта-основы [6-7].

### Результаты и их обсуждение

Выходом из сложившейся ситуации может стать разработка технологии получения комплексных титансодержащих реагентов на базе крупнотоннажных титансодержащих «отходов» процессов добычи и обогащения полезных ископаемых (кварц-лейкоксен, сфен, некондиционный ильменит). Получаемые в процессе выщелачивания соединений титана и нейтрализации свободной кислоты оксидами/гидроксидами алюминия или железа коагулянты могут быть использованы как в форме растворов (для Fe-содержащих реагентов), так и в форме порошкообразных продуктов (для Al-содержащих реагентов).

Получаемые реагенты менее чувствительные к низкой температуре воды, гидролизуются в широком диапазоне pH, а образуемые в процессе очистки коагуляционные шламы имеют более рыхлую и

объемную структуру, а значить быстрее оседают и легче фильтруются. К существенным недостаткам стоит отнести относительно многостадийную схему производства (выщелачивание-нейтрализация-дегидратация), а также серьезные логистические затраты на доставку титаносодержащего сырья до места переработки.

Данные по эффективности комплексных титаносодержащих реагентов в сравнении с коагулянт-основой в процессах очистки сточных вод сложного состава представлены на диаграмме рис. 1.

Из данных диаграммы рис. 1 видно, что для всех образцов исследуемой воды эффективность комплексных титаносодержащих реагентов была в среднем на 8 – 15 % выше.

Сводные данные по сравнению различных образцов коагулянтов представлены в таблице 1.

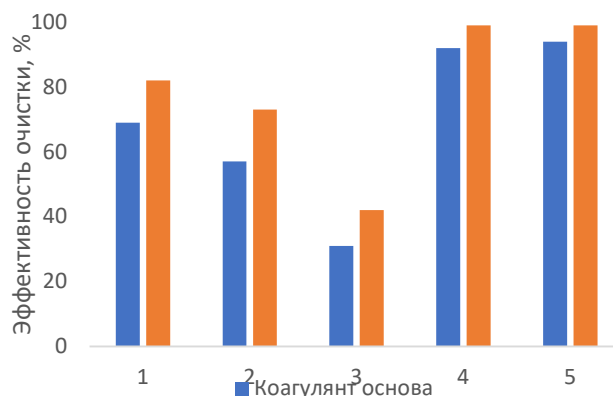


Рис. 1. Сравнение эффективности очистки сточных вод различными коагулянтами

1 – пластовая вода; 2 - сточная вода процесса переработки молока; 3 – сточная вода спиртовой промышленности; 4 - сточная вода производства строительных смесей; 5 – сточная вода процесса нанесения гальванических покрытий.

Таблица 1. Сравнительные характеристики различных реагентов.

	Сульфат алюминия	Оксихлорид алюминия	Хлорид железа	Комплексный коагулянт
Расчётная стоимость, руб/кг	17	25	14	16-19
Эффективность при низкой температуре	Низкая	Средняя	Высокая	Высокая
Диапазон pH	7,0 – 8,5	6,0-8,5	4,0- 6,0 9,0-12,0	2,5 – 12,0
Дозировка (средняя), мг/л	60	50	100	40 - 45
Интенсификация процессов осаждения	Флокулянт	Флокулянт	Флокулянт	Не требуется

Из данных таблицы 1 видно, что комплексный титаносодержащий коагулянт по всем параметрам сравнения значительно превосходит традиционные алюминий/железосодержащие коагулянты. Необходимо отметить, что с учетом минимального количества Ti-содержащей модифицирующей добавки (до 10 % масс.), а также возможностью извлечения соединений титана из различных отходов стоимость комплексных реагентов незначительно (10 – 15 %) выше стоимости базового реагента, а достигаемая эффективность очистки (диаграмма рис. 1.) была существенно выше.

#### Заключение

Из представленных в рамках работы данных хорошо видно, что комплексные титаносодержащие реагенты обладают высоким потенциалом и позволяют существенно повысить эффективность очистки сточных вод сложного состава. Комплексные реагенты могут быть получены как простым смешением двух солей (более дорогой вариант), так и переработкой крупнотоннажных минеральных Ti-содержащих отходов.

#### Список используемой литературы

1. Гетманцев С. В., Нечаев И. А., Гандурина Л. В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. М.: «АСВ», 2008. 271 с.

- Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М., Науч. изд. 2005. 576 с.
- Гордиенко М. Г., Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Войновский А. А. Оптимизация процесса получения отвержденных форм алюмокремниевого флокулянта-коагулянта для применения в очистке сточных вод // Безопасность в техносфере. 2012. № 4. С. 21 -25
- Gan, Y., Li, J., Zhang, L., Wu, B., Huang, W., Li, H., Zhang, S. Potential of titanium coagulants for water and wastewater treatment: Current status and future perspectives // Chemical Engineering Journal, 2021. No 126837.
- Maciej Thomas, Joanna Bąk, Jadwiga Królikowska Efficiency of titanium salts as alternative coagulants in water and wastewater treatment: Short review // Desalination and Water Treatment 2020. Vol. 208. P. 261-272.
- Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Громовых П. С., Тяглова Я. В. Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод молочной промышленности // Химия в интересах устойчивого развития 2020 В. 28 № 4. С. 401–406
- Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе минеральных концентратов и их использование в процессах очистки воды // Обогащение руд. 2019. N 3. С. 43-48.



**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Совета молодых ученых и специалистов (СМУС)**

**РХТУ им. Д.И. Менделеева**

**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXVI**

**№ 13 (262)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9