

ХИМИЯ

УДК 543.4:543.05, 543.06, 543.07, 543.08

DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_11_5

О. Е. Шматова, В. Ф. Сопин, Р. Ф. Бакеева

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ
ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ ПРОДУКЦИИ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПАВ**

Ключевые слова: поверхностно – активные вещества, тензиометрический метод анализа, кондуктометрический метод анализа, поверхностное натяжение.

Беспрецедентный рост производства поверхностно-активных веществ (ПАВ) и товаров, основанных на них, обусловило острую необходимость в совершенствовании методов контроля качества, как самих ПАВ, так и конечной продукции. Стандартизация в этой области играет ключевую роль, гарантируя высокую точность измерений и стабильно высокое качество выпускаемой продукции. Однако существующие стандарты не всегда отвечают современным требованиям высокотехнологичного производства, отличающимся повышенными требованиями к чувствительности, точности, а также экспрессности проведения анализа. Это подразумевает не только разработку новых, более совершенных стандартизованных методик контроля, но и существенную модернизацию уже существующих, расширяя их область применения и адаптируя к новым типам ПАВ и условиям производства. Данная работа посвящена актуальной задаче – разработке усовершенствованного тензиометрического метода определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для катионных ПАВ (КПАВ). ККМ является важнейшим показателем качества КПАВ, характеризующим их способность к самоассоциации в растворах и влияющим на эффективность их применения в различных областях, от косметической промышленности до нефтедобычи. Существующие методики, включая ГОСТ 29232-91 (ИСО 4311-77), ориентированы преимущественно на анионные и неионогенные ПАВ, и их применение для КПАВ зачастую сопряжено с существенными погрешностями из-за специфических свойств катионных молекул. Эти свойства включают, например, более высокую склонность к адсорбции на поверхности измерительного оборудования и более сильное влияние присутствия электролитов в растворе на ККМ. После проведения работы по отработке и метрологической аттестации усовершенствованного тензиометрического метода, он будет рекомендован для контроля качества и чистоты промышленных образцов КПАВ.

О. Е. Shmatova, V. F. Sopin, R. F. Bakeeva

**DEVELOPMENT OF A TECHNIQUE FOR CONDUCTOMETRIC DETERMINATION
OF THE CRITICAL MICELLIZATION CONCENTRATION
FOR TESTING CATIONIC SURFACTANT-BASED PRODUCTS**

Keywords: Surfactants, tensiometric analysis method, conductometric analysis method, surface tension.

The unprecedented growth in the production of surfactants and surfactant-based products has led to an urgent need to improve quality control methods for both surfactants and final products. Standardization plays a key role in this area, guaranteeing high measurement accuracy and consistently high product quality. However, the existing standards do not always meet the modern requirements of high-tech production, which are characterized by increased requirements to sensitivity, accuracy, as well as expressiveness of analysis. This implies not only the development of new, more advanced standardized control methods, but also a significant modernization of existing ones, expanding their scope of application and adapting them to new types of surfactants and production conditions. This work is devoted to the urgent task of developing an improved tensiometric method for determining the critical micellization concentration (CMC) for cationic surfactants (CSs). CMC is the most important quality indicator of surfactants, characterizing their ability to self-associate in solutions and affecting the efficiency of their use in various fields, from the cosmetics industry to oil production. Existing methods, including GOST 29232-91 (ISO 4311-77), focus primarily on anionic and non-ionic surfactants, and their application to surfactants is often subject to significant errors due to the specific properties of cationic molecules. These properties include, for example, a higher tendency to adsorb on the surface of measuring equipment and a stronger influence of the presence of electrolytes in solution on the CMC. After the work on development and metrological certification of the improved tensiometric method, it will be recommended for quality and purity control of industrial samples of CSs.

Введение

В последнее время отмечен бурный рост производства, как самих поверхностно-активных веществ (ПАВ), так и продукции на их основе. Это обусловлено высокой технико-экономической эффективностью этих веществ, их способностью в

низких концентрациях значительно интенсифицировать технологические процессы [1-3], а также модифицировать поверхности, придавая им необходимые свойства.

Разработка оптимальных условий использования ПАВ предполагает знание свойств ПАВ и возможности их измерений (испытаний). Кроме

того, специфичность структуры ПАВ и то, что применяемые в промышленности ПАВ являются техническими фракциями, требует использования эффективных методов их испытаний контроля.

Одним из наиболее важных свойств ПАВ является мицеллообразование, количественным параметром которого, определяющим качество ПАВ, является величина ККМ, критическая концентрация мицеллообразования [4]. Среди существующих методов определения ККМ стандартизированным является метод, основанный на измерении равновесного поверхностного натяжения водных растворов ПАВ (тензиометрический метод Дю Нуи). Он характеризуется высокой чувствительностью к фазовому или структурному признаку состояния системы. Ограничением этого стандарта является распространение сферы его применения только на анионные и неионогенные ПАВ.

Это обстоятельство обуславливает *актуальность* данной работы, целью которой являлась разработка методики кондуктометрического определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для испытаний продукции на основе катионных ПАВ.

Впервые с помощью кондуктометрического метода были получены данные, позволившие оценить характер процессов, происходящих в системах цетилтриметиламмоний бромид – вода при образовании мицелл; определить параметры этого процесса и некоторые характеристики образующихся мицелл (ККМ, поверхностная активность и др.). Для подтверждения полученных результатов был привлечен независимый метод исследования – тензиометрический. Все перечисленное придает *научную значимость и новизну* работе.

Экспериментальная часть

Все реагенты и растворители, используемые в работе, имели квалификацию ч.д.а; Перед проведением измерений вся химическая посуда находилась в течение 12 часов в хромовой смеси, приготовленной из серной кислоты и равного объема насыщенного раствора бихромата калия, после чего посуда промывалась проточной водой и далее многократно дистиллированной водой, поверхностное натяжение которой соответствует поверхностному натяжению воды, используемой в качестве растворителя.

Для проведения измерений готовили серию растворов ПАВ таким образом, чтобы в числе этих растворов оказался раствор ожидаемой критической концентрации. Начальная концентрация раствора ПАВ составила 0,01 моль/л.

Растворы для исследования получали последовательным разбавлением 0,01 М раствора. Концентрации ПАВ в этих растворах изменялись в диапазоне $5,00 \cdot 10^{-2}$ – $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Стандартизацию раствора КПАВ проводили по методике, предложенной в [5].

К 10,0 мл раствора КПАВ добавили 2,5 мл 0,1 и $K_2Cr_2O_7$. Через 2 часа через крупнопористый мембранный фильтр отфильтровали выпавший осадок. В фильтрате определили избыток дихромата: добавили 0,5 г KI, 10,0 мл H_2SO_4 (1: 3), через 10 минут оттитровали тиосульфатом в присутствии цинк-йодкрахмального индикатора. Расчет производили по формуле, применяемой в методе обратного титрования.

Проведение измерений. Значения величины поверхностного натяжения определяли методом отрыва кольца на тензиометре Дю Нуи К20S (занесён в Госреестр РФ) в соответствии с ГОСТ 29232 -91 (ИСО 4311 – 79).

В работе было измерено поверхностное натяжение водного раствора цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) в широком интервале концентраций на порядок выше ККМ ($5,00 \cdot 10^{-3}$ – $9,70 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

Измерение удельной электропроводности проводили с использованием кондуктометра АНИОН 7025 (занесён в Госреестр РФ) в широком интервале концентраций на порядок выше ККМ ($5,00 \cdot 10^{-3}$ – $9,70 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

Обсуждение результатов

Использованный нами метод Дю Нуи является единственным стандартным методом измерения поверхностного натяжения [6] с целью определения ККМ. Он представляет собой результат гармонизации отечественного ГОСТ 29232-91 с международным ИСО 4311-79.

Вместе с тем данный стандарт рекомендован для анионных и неионогенных ПАВ. Подобные ограничения, по-видимому, связаны в определенной степени с методическими особенностями измерений, когда в качестве измерительной ячейки тензиометра предлагается использовать стеклянный сосуд.

Известно, что поверхность стекла при контакте с водой заряжена отрицательно, поэтому анионные и неионогенные ПАВ слабо взаимодействуют со стеклом [7-9]. Напротив, КПАВ адсорбируются на поверхности стекла под воздействием сил электростатического притяжения. Причем в максимальной степени этот процесс происходит при $c \sim 10^{-4}$ моль/л, иными словами (как будет показано в дальнейшем), вблизи ККМ. При этом происходит полная нейтрализация отрицательного заряда поверхности стекла за счет адсорбции положительно заряженных ионов ЦТА⁺. Это может привести к концентрированию и своеобразному поверхностному “агрегированию” ПАВ при концентрациях, много меньших ККМ [10]. Таким образом, определение ККМ КПАВ может быть сопряжено с большой погрешностью, если учесть весьма низкие концентрации, в области которых проводят измерение ККМ.

В связи с этим нами были внесены изменения в методику измерения поверхностного натяжения. Так в качестве материала для изготовления измерительной ячейки нами был использован инертный материал- тефлон.

В данных условиях были проведены тензиометрические измерения. Эти данные получены для 16 различных концентраций в диапазоне $9,7 \cdot 10^{-6} - 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л в каждой из 4 серий. При этом было проведено по 5 параллельных определений для каждой концентрации.

Таблица 1 – Результаты измерения поверхностного натяжения на границе раздела жидкость – воздух для системы ЦТАБ – H₂O (для четырех серий)

Table 1 – Results of surface tension measurements at the liquid-air interface for the CTAB - H₂O system (for four series)

№	C _{ЦТАБ} · 10 ⁻⁴ , моль/л	lgC _{ЦТАБ}	σ · 10 ³ , Дж/м ²
1	50,00	-2,301	38,227 ± 0,041
2	25,00	-2,602	39,481 ± 0,038
3	18,75	-2,730	39,924 ± 0,063
4	12,50	-2,903	40,760 ± 0,110
5	9,38	-3,030	44,472 ± 0,082
6	6,25	-3,200	44,810 ± 0,100
7	5,47	-3,260	46,370 ± 0,100
8	4,69	-3,330	48,320 ± 0,120
9	3,91	-3,410	50,110 ± 0,140
10	3,13	-3,504	51,790 ± 0,120
11	2,35	-3,630	53,900 ± 0,090
12	1,56	-3,810	54,520 ± 0,140
13	0,78	-4,110	57,610 ± 0,120
14	0,39	-4,410	62,110 ± 0,130
15	0,19	-4,720	62,250 ± 0,140
16	0,09	-5,050	63,360 ± 0,120

Полученные данные были использованы для построения изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(\lg C_{\text{ЦТАБ}})$ раствора ЦТАБ, представленной в таблице 1 и на рисунке 1. Результаты представлены в логарифмических координатах.

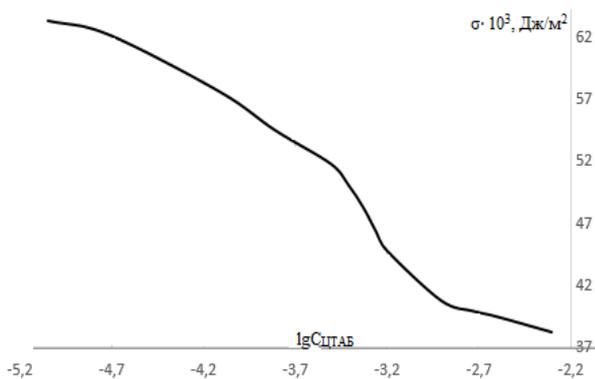


Рис. 1 – Изотерма поверхностного натяжения системы ЦТАБ – вода

Fig. 1 – Surface tension isotherm of the CTAB - water system

Значения концентрации приведены в соответствии с литературными данными [11,12] как брутто концентрации ПАВ.

С ростом концентрации ЦТАБ поверхностное натяжение уменьшается. Как показано на рис.8, изотерма поверхностного натяжения в области более низких концентраций имеет криволинейный участок. Это связано с возрастанием адсорбции при увеличении концентрации ЦТАБ. При определенной концентрации криволинейный участок изотермы переходит в прямую линию с постоянным значением $d\sigma/d\lg C$. При этом адсорбция достигает постоянного и максимального значения.

В этой области на межфазной границе формируется насыщенный мономолекулярный адсорбционный слой [13].

При дальнейшем увеличении концентрации усиливается взаимодействие молекулами (ионами) ЦТАБ в растворе, возникают агрегаты. По достижении определенной концентрации – ККМ – происходит образование более крупных и компактных (сферических) агрегатов – мицелл. На кривой наблюдается характерный излом, который используют для определения ККМ [14].

Как ниже, так и выше ККМ полученная изотерма имеет четко выраженный убывающий характер. Причем оба участка легко аппроксимируются прямыми линиями.

При выражении поверхностного натяжения Дж/м² и концентрации в моль/л уравнения этих линий имеют вид, представленный в таблице 3.

Численные значения коэффициентов и свободных членов в этих уравнениях найдены по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов с использованием ПП “Статистика”. Прямые, описываемые этими уравнениями, пересекаются в точке, соответствующей ККМ.

Таким образом, величину ККМ можно рассчитать, решая совместно приведенные выше уравнения. Это позволило получить значение ККМ:

$$C_{\text{ККМ}} = (10,01 \pm 0,59) \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

что вполне согласуется с полученными ранее данными.

Изотерма поверхностного натяжения позволяет также графически оценивать такую важную характеристику исследуемого класса веществ, как поверхностная активность, которая, как известно, является мерой способности вещества понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Поскольку существует однозначная связь между объемными и поверхностными свойствами растворов коллоидных ПАВ, ее можно использовать для оценки поверхностной активности. Это выражается соотношением [15]:

$$g = (\sigma_{\text{ККМ}} - \sigma_0) / C_{\text{ККМ}},$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя (воды) при данной температуре.

В условиях измерений, когда $\sigma_0 = 71,49 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², значение поверхностной активности ЦТАБ в воде составляет $g = -31,56$ Дж·м/моль.

Основным препятствием широкого распространения тензиометрического метода, на наш взгляд, является длительность, а, следовательно, и низкая

производительность выполняемых операций. Именно это обстоятельство пока ограничивает возможность применения тензиометрического метода в качестве одного из эффективных методов контроля качества ПАВ.

В связи с этим для изучения мицеллообразующих свойств КПАВ нами был использован также кондуктометрический метод.

Известно, мицеллообразование проявляется в изменении объемных свойств растворов ПАВ, таких как электропроводность раствора, концентрация потенциалопределяющего иона, показатель преломления и др.

Поэтому на кривых «состав - свойство» при переходе от молекулярного раствора к мицеллярному, наблюдается характерный излом. Измерение электропроводности весьма удобно для изучения мицеллообразования в растворах ионных ПАВ, в том числе катионных.

Таблица 2 – Результаты измерения удельной электропроводности для системы ЦТАБ – H₂O

Table 2 – Results of specific conductivity measurements for the system CTAB - H₂O

№	$C_{\text{ЦТАБ}} \cdot 10^{-4}$, моль/л	$\chi \cdot 10^4$, См/м
1	50,00	20,44 ± 0,14
2	25,00	14,02 ± 0,21
3	18,75	12,37 ± 0,15
4	12,50	10,43 ± 0,12
5	9,38	7,55 ± 0,10
6	6,25	5,81 ± 0,09
7	5,47	5,57 ± 0,08
8	4,69	4,83 ± 0,07
9	3,91	4,17 ± 0,05
10	3,13	3,73 ± 0,03
11	2,35	2,62 ± 0,10
12	1,56	2,49 ± 0,06
13	1,56	2,34 ± 0,05
14	0,78	1,97 ± 0,03
15	0,39	1,41 ± 0,02
16	0,19	0,98 ± 0,01
17	0,09	0,64 ± 0,01

Данные, полученные с помощью кондуктометрического метода, представлены в таблице 2, а также на рисунке 2.

Как только начинается процесс мицеллообразования, подвижность структур агрегированных ПАВ становится меньше, чем мономерных ПАВ. Вследствие этого общая проводимость с повышением концентрации ПАВ $C > C_{\text{ККМ}}$ снижается. Появление на кривых концентрационной зависимости удельной электропроводности (χ) излома позволяет определить величину ККМ.

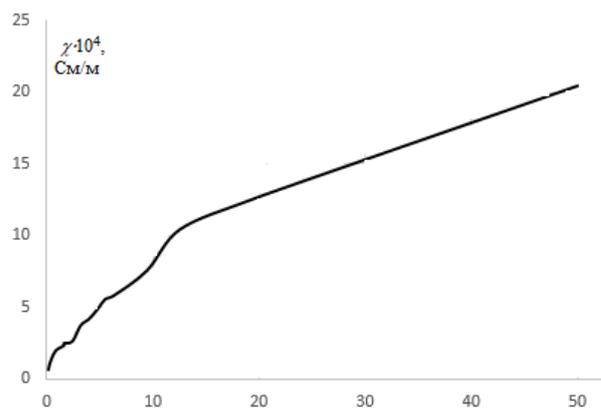


Рис. 2 – Зависимость удельной электропроводности раствора от концентрации ЦТАБ в воде

Fig. 2 – Dependence of specific electrical conductivity of the solution on the concentration of CTAB in water

Обработка результатов проводилась с использованием ПП «Статистика». Значения ККМ рассчитывали совместным решением уравнений, описывающих линейные участки “до” и “после” ККМ, приведенных в таблицах. Результаты обрабатывали статистически.

Таблица 3 – Уравнения прямых линий, описывающих участки кривых $y=f(\lg C)$ и $y = f(C)$ растворов ЦТАБ вблизи ККМ и рассчитанные на их основе характеристики

Table 3 – Equations of straight lines describing the curve sections $y=f(\lg C)$ and $y = f(C)$ of CTAB solutions near cmc and characteristics calculated on their basis

Метод	Тензиометрия	Кондуктометрия
Уравнения $C < C_{\text{ККМ}}$	$y = -41,91 \cdot 10^{-3} - 27,09 \cdot 10^{-3}x$ ($r=0,9923$)	$y = 3,57 \cdot 10^{-4} + 9,548x$ ($r=1,000$)
Уравнения $C > C_{\text{ККМ}}$	$y = 36,63 \cdot 10^{-3} - 1,10 \cdot 10^{-3}x$ ($r=0,9998$)	$y = 6,891 \cdot 10^{-3}x + 2,880x$ ($r=0,9998$)
$C_{\text{ККМ}} \cdot 10^{-4}$, моль/л	10,01±0,59	10,028±0,083
$\sigma_{\text{ККМ}} \cdot 10^3$, Дж/м ²	39,90	-
-g, Дж·м/моль	31,56	-

Полученные значения ККМ для системы ЦТАБ – вода неплохо согласуются с данными, полученными путем тензиометрических измерений. Это тем более очевидно, если учесть, что под ККМ понимают, строго говоря, не точку, а узкую концентрационную область, в пределах которой происходит интенсивное нарастание мицеллообразования.

Заключение

Исследована возможность получения экспериментальных данных и оценки параметров мицеллообразования в водных растворах ЦТАБ с использованием кондуктометрического и тензиометрического методов, а также представлена

возможность использования метода в контроле качества катионных ПАВ.

Очевидное соответствие результатов кондуктометрических измерений и данных, полученных с помощью независимого (тензиометрического) метода, может служить подтверждением их достоверности. Они также в целом соответствуют данным, полученным ранее с использованием другого независимого метода (потенциометрический) $(8,91 \pm 0,35) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

При разработке стандартной методики рекомендуется проводить проверку устойчивости (стабильности) с помощью межлабораторных испытаний. В определенной мере полученные ранее для водных растворов ЦТАБ данные могут служить результатами такой проверки.

Полученные данные свидетельствуют о пригодности кондуктометрического метода для определения ККМ катионных ПАВ. Линейность участков кривых концентрационной зависимости электропроводности сохраняется в диапазоне концентраций как «до», так и «после» ККМ. Это подтверждается величинами коэффициентов корреляции ($r \sim 1,000$), представленных в таблице 3. В дальнейшем планируется продолжить исследования на примере анионных ПАВ.

Следует отметить явные преимущества кондуктометрического метода определения ККМ по сравнению с другими применяемыми методами.

В случае потенциометрических измерений доступность, простота аппаратуры и экспрессность делают этот метод весьма привлекательным. Однако определенные ограничения интервала исследуемых концентраций и ассортимента ионоселективных электродов приводят к некоторым трудностям в его использовании. Кроме того, такое серьезное препятствие, как изменение электродных характеристик в условиях мицеллообразования, делает потенциометрический метод малоприменимым для определения ККМ.

К числу основных недостатков тензиометрического метода, как было отмечено, относятся, прежде всего, длительность и трудоемкость выполнения методики определения ККМ.

Кондуктометрический метод лишен этого недостатка. Если кондуктометрический метод основан на измерении такого объемного свойства, как электропроводность (χ), то тензиометрический – на измерении поверхностных свойств ПАВ (σ), что требует специальной подготовки раствора к измерению - выдерживанию каждой пробы в течение не менее 15 минут, а иногда и больше. Кроме того, продолжительность самих измерений в кондуктометрии существенно ниже, чем в тензиометрии. Таким образом в кондуктометрии на 1 измерение требуется - 0,5 минут, в то время, как в тензиометрии - ~ 20 минут. В целом производительность методов составляет:

- кондуктометрия: ~ 120 измерений /час;
- тензиометрия: 3 измерения /час.

Общая продолжительность выполнения измерений в соответствии с методикой определяется

также процессом подготовки пробы к испытанию (стадия приготовления серии растворов ПАВ). В обоих методах это осуществляется аналогичным образом. Обработку результатов во всех случаях проводят с помощью компьютерной программы.

Однако если в тензиометрии определение σ осуществляется путем косвенных измерений (через угол закручивания ϕ), то в кондуктометрии - путем прямых измерений (χ) (константу кондуктометрической ячейки определяют заранее).

Таким образом, обработка результатов в кондуктометрии также предполагает сокращение временного интервала.

С учетом всего изложенного использование кондуктометрического метода при испытаниях катионных ПАВ приводит к резкому сокращению их продолжительности и, следовательно, к большей производительности, а в конечном счете - к большей экономичности. Это может быть особенно ценно при выполнении серийных испытаний в условиях производства ПАВ.

Кроме того, методика выполнения кондуктометрических измерений отличается сравнительной простотой и может быть легко автоматизирована. Измерение можно проводить в "полевых" условиях. Все перечисленное невозможно в условиях тензиометрии.

К числу недостатков кондуктометрического метода, точно говоря, ограничений использования данного метода, следует отнести область его применения, которая распространяется только на ионные ПАВ.

Литература

1. Sredyuk V., Alami E., Nyden M., Holmberg K., Peresykin A.V., Menger F.M., Мицеллообразование и адсорбионные свойства новых цвиттерионных ПАВ. Micellization and adsorption properties of novel zwitterionic surfactants. Langmuir, 2001. 17, № 17, С. 5160-5165.
2. Niemeyer B. He L. – Z., Haramus V., Helmholtz H., Willumeit R. Структура мицелл октил- β -D- глюкозидов с различными головными группами в водном растворе. Micellar structure of octyl- β -D-glucosides with different head groups in aqueous solution. GKSS.[Rept]. 2001. №5. С. 39-41.
3. Абрамзон А.А., Боброва Л.Е., Зайченко Л.П., Поверхностные явления и ПАВ. Справочник. Л.: Химия, 1984 – 392 с.
4. Ланге К.Р. Поверхностно – активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Под науч. ред. Л.П.Зайченко. – СПб.; Профессия, 2004. 240 с.
5. Краснюк И.Н. Фармацевтическая технология: Технология лекарственных форм. М.: Издательский центр «Академия», 2014 - 464 с.
6. Гормелли Дж., Геттинз У., Уин-Джонс Э. Молекулярные взаимодействия, пер. с англ. М.: 1984. С. 151-83.
7. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах ПАВ. – СПб.: Химия, 1992. 280 с.
8. Карпенко Е.Н., Л.Н. Ерофеева, Л.Е. Сипливая, О.Д. Печенин, В.Т. Дудка Разработка полимерных лекарственных пленок с доксорубицином, Журнал «Фармация», №3, 2015 г., С.18-21.
9. Влияние заряда ПАВ на образование мицелл. The effect of surfactant charge on micellization behavior /

- Minardi R.M., Shulz P.C., Vuano B. //Colloid and Polym. Sci. 1997. №8. С. 754 – 759.
10. Харитоновна Т.В., Иванова Н.И., Б.Д. Сумм. Межмолекулярные взаимодействия в бинарных смесях катионного и неионогенного ПАВ. Коллоидный журнал. 2002. Т.64. №5. С. 685-696.
11. Закупра В.А. Методы анализа и контроля в производстве поверхностно-активных веществ. М.: Химия, 1997. 368 с.
12. Стратонова Н.В. Методические подходы к валидации технологических процессов получения терапевтических рекомбинантных белков на основе концепции «Quality by Design». БИОпрепараты. Профилактика, диагностика, лечение. 2018;18(3):175 с.
13. Любченко Е.А., Чуднова О.А. Планирование и организация эксперимента: учебное пособие. Часть 1. – Владивосток: Изд-во ТГЭУ, 2010. – 156 с.
14. Dhoot A. S., Fernandes G. J., Naha A., Rathnanand M., Kumar L. Design of experiments in pharmaceutical development. / A. S. Dhoot, G. J. Fernandes, A. Naha, M. Rathnanand, L.Kumar // Pharmaceutical Chemistry Journal/-2019. - Vol. 53. - No. 8. – С. 730-735.
15. Термодинамика мицеллообразования в функции температуры: изучение методом высокочувствительного калориметрического титрования. Thermodynamics of micelle formation as a function of temperature: a high sensitivity titration calorimetry study/Paula S., Siis W., Tuchfenhagen J., Blume A.//J. Phys. Chem: 1995. №30. С. 1742-1751.
4. Lange K.R. Surface-active substances: synthesis, properties, analysis, application. Under scientific ed. L.P.Zaichenko. - SPb.; Profession, 2004. 240 p.
5. Krasniuk I.N. Pharmaceutical technology: Technology of dosage forms. M.: Publishing Centre 'Academy', 2014 - 464 p.
6. Gormelli J., Gettins W., Win-Jones E. Molecular interactions, per. from Engl. M.:, 1984. P. 151-83.
7. Rusanov A.I. Micelle formation in surfactant solutions. - SPb.: Khimiya, 1992. 280 p.
8. Karpenko E.N., L.N. Erofeeva, L.E. Siplivaya, O.D. Pechenin, V.T. Dudka Development of polymeric drug films with doxorubicin, Journal 'Pharmacia', No.3, 2015, P.18-21.
9. 7. The effect of surfactant charge on micelle formation. The effect of surfactant charge on micellisation behaviour / Minardi R.M., Shulz P.C., Vuano B. //Colloid and Polym. Sci. 1997. №8. P. 754 – 759.
10. Kharitonova T.V., Ivanova N.I., B.D. Summ. Intermolecular interactions in binary mixtures of cationic and nonionic surfactants. Colloid Journal. 2002. Т.64. №5. P. 685-696.
11. Zakupra V.A. Methods of analysis and control in production of surfactants. Moscow: Khimiya, 1997. 368 p.
12. Stratonova N.V. Methodical approaches to validation of technological processes for obtaining therapeutic recombinant proteins based on the concept of 'Quality by Design'. Biodrugs. Prophylaxis, diagnostics, treatment. 2018;18(3):175 p.
13. Lyubchenko E.A., Chudnova O.A. Planning and organisation of the experiment: textbook. Part 1. - Vladivostok: Izd vo TSEU, 2010. - 156 p.].
14. Dhoot A. S., Fernandes G. J., Naha A., Rathnanand M., Kumar L. Design of experiments in pharmaceutical development. / A. S. Dhoot, G. J. Fernandes, A. Naha, M. Rathnanand, L. Kumar // Pharmaceutical Chemistry Journal/-2019. - Vol. 53. - No. 8. - P. 730-735.
15. Thermodynamics of micelle formation as a function of temperature: a high sensitivity titration calorimetry study. Thermodynamics of micelle formation as a function of temperature: a high sensitivity titration calorimetry study/Paula S., Siis W., Tuchfenhagen J., Blume A.//J. Phys. Chem: 1995. №30. P. 1742-1751.

References

© **О. Е. Шматова** – кандидат химических наук, доцент, кафедра Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХСМК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, Vakhi-olga@yandex.ru; **В. Ф. Сопин** – доктор химических наук, профессор, кафедра АХСМК, КНИТУ, sopin@mail.ru; **Р. Ф. Бакеева** – доктор химических наук, профессор, кафедра АХСМК, КНИТУ, gurf71@mail.ru.

© **O. E. Shmatova** – PhD(Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management (AChCQM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, Vakhi-olga@yandex.ru; **V. F. Sopin** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the AChCQM department, KNRTU, sopin@mail.ru; **R. F. Bakeeva** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the AChCQM department, KNRTU, gurf71@mail.ru.

А. Н. Маслий, Л. Р. Сафина, А. М. Кузнецов

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КИСЛОТНОСТИ АКВАИОНОВ Cu(II)
МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ В РАМКАХ
МОЛЕКУЛЯРНО-КОНТИНУАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ГИДРАТАЦИИ**

Ключевые слова: акваионы Cu(II), показатели кислотности, функционал плотности, молекулярно-континуальная модель.

Проведены квантово-химические расчеты показателей кислотности акваионов Cu(II) с использованием функционалов B3LYP, PBE0 и ω -B97XD в комбинации с атомными базисными наборами 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ и def2-TZVP. В молекулярно-континуальной модели в качестве реперного акваиона Cu(II) рассматривался аквакомплекс $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$ (6 молекул H_2O в первой и 12 молекул во второй гидратной сфере), взаимодействие которого с дальнейшим диэлектрическим окружением в растворе учитывалось в модели поляризованного континуума. В исходном аквакомплексе осуществлялось последовательное удаление протона, а образующиеся аквагидроксикомплексы Cu(II) подвергались полной оптимизации геометрии. Рассчитывались свободные энергии Гиббса процессов ионизации как разности полных энергий Гиббса продуктов реакции и исходных реагентов. Свободные энергии для промежуточных аквагидроксикомплексов были получены из термохимического анализа, а для протона в водном растворе $\text{H}^+(\text{aq})$ свободная энергия рассчитывалась по специальной методике с использованием экспериментальной энергии Гиббса гидратации. Анализ результатов проведенных расчетов показал, что комбинации B3LYP/aug-cc-pVDZ и ω -B97XD/aug-cc-pVDZ дают удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями для всех четырех стадий ионизации (гидролиза) акваионов Cu(II). На основе этого можно сделать вывод, что эти комбинации метода функционала плотности и атомного базисного набора можно рекомендовать для расчета констант образования комплексов Cu(II) в водных растворах. Наряду с этим отмечено, что для первой стадии ионизации акваиона Cu(II), с которой именно начинается первичная реконструкция аквакомплекса, практически на всех расчетных уровнях достигаются удовлетворительные значения pK_{a1} . Поэтому другие использованные расчетные уровни могут также оказаться удовлетворительными для расчетов констант образования комплексов Cu(II) в водных растворах.

A. N. Masliy, L. R. Safina, A. M. Kuznetsov

**QUANTUM CHEMICAL CALCULATION OF ACIDITY INDEXES OF Cu(II) AQUA IONS
BY DENSITY FUNCTIONAL METHOD WITHIN THE FRAMEWORK
OF MOLECULAR QUANTUM-CONTINUAL HYDRATION MODEL**

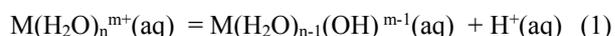
Keywords: Cu(II) aqua ions, acidity indexes, density functional, molecular-continual model.

Quantum-chemical calculations of the acidity indices of Cu(II) aqua ions were performed using the B3LYP, PBE0 and ω -B97XD functionals in combination with the 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ and def2-TZVP atomic basis sets. In the molecular-continuum model, the $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$ aqua complex (6 H_2O molecules in the first and 12 molecules in the second hydration sphere) was considered as a reference Cu(II) aqua ion. Its interaction with the dielectric environment in the solution was taken into account in the polarized continuum model. In the initial aqua complex, a proton was sequentially removed, and the resulting Cu(II) aquahydroxocomplexes were subjected to complete geometry optimization. The Gibbs free energies of ionization processes were calculated as the difference between the total Gibbs energies of the reaction products and the initial reagents. Free energies for intermediate aquahydroxocomplexes were obtained from thermochemical analysis, and for the proton in an aqueous solution $\text{H}^+(\text{aq})$, the free energy was calculated by a special approach using the experimental Gibbs energy of hydration. Analysis of the calculation results showed that the B3LYP/aug-cc-pVDZ and ω -B97XD/aug-cc-pVDZ combinations provide satisfactory agreement with the experimental values for all four stages of ionization (hydrolysis) of Cu(II) aqua ions. Based on this, it can be concluded that these combinations of the density functional method and the atomic basis set can be recommended for calculating the formation constants of Cu(II) complexes in aqueous solutions. Along with this, it is noted that for the first stage of ionization of the Cu(II) aqua ion, from which the primary reconstruction of the aqua complex begins, satisfactory pK_{a1} values are achieved at almost all calculation levels. Therefore, other calculation levels used may also prove satisfactory for calculating the formation constants of Cu(II) complexes in aqueous solutions.

Введение

Как известно, процессы комплексообразования в водных растворах представляют собой реакции замещения молекул воды в исходном аквакомплексе на другие лиганды, присутствующие в растворе. Например, в водных растворах солей Cu(II) исходным является шестикоординированный аквакомплекс $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, имеющий вследствие эффекта Яна-Теллера форму тетрагонально

искаженного октаэдра [1,2]. Гидратированные ионы металла являются кислотами Льюиса, которые в соответствии с кислотно-основной теорией Брэнстеда-Лоури выступают в роли донора протона:



Фактически в этой реакции происходит замещение молекулы воды гидроксид-ионом в качестве одного из лигандов во внутренней гидратной сфере, а сама

реакция является первой стадией гидролиза по катиону.

В последние годы по мере совершенствования методов современной квантовой химии успешно развивается ее применение для прогнозирования термодинамической возможности протекания химических реакций, в том числе и реакций комплексообразования с участием ионов d- или f-металлов. При этом предсказательная способность энергетика таких реакций достигла точности порядка 1 ккал/моль. Очевидно, что точность подобных квантово-химических расчетов в значительной мере определяется выбором расчетного уровня (метода), адекватного атомного базиса и некоторыми другими деталями методологии. В данной работе в рамках теории функционала нами предпринята попытка расчета показателя кислотности pK_a акваионов Cu(II), значения которых для четырех стадий хорошо известны в литературе, а их сопоставление с расчетными значениями может служить критерием удачного выбора комбинации функционал/атомный базис для дальнейших оценок констант образования в водных растворах комплексов Cu(II) с различными лигандами.

Для ионных частиц в растворе, имеющих сконцентрированные зарядовые плотности с сильными локальными взаимодействиями между частицей и растворителем, использование модели диэлектрического континуума для растворителя зачастую оказывается недостаточным для точной оценки свободной энергии гидратации. Поэтому в таких случаях рекомендуется использовать комбинированную молекулярно-континуальную модель, когда несколько молекул растворителя включаются вместе с растворенной частицей (молекулой или ионом) в расчетную квантово-химическую схему, а взаимодействие такого выделенного кластера с дальнейшим диэлектрическим окружением в растворе учитывается в рамках модели диэлектрического континуума. Так, например, в работе [3] было показано, что включение в расчетную квантово-химическую схему двух гидратных оболочек (18 молекул H₂O) для иона Cu(II) в водном растворе улучшает значение его энергии гидратации до 2 ккал/моль. Поэтому в наших расчетах в качестве исходного акваиона Cu(II) мы использовали аквакомплекс Cu(H₂O)₁₈²⁺ (6 молекул H₂O в первой и 12 молекул во второй гидратной сфере, см. далее).

Методика исследования

Квантово-химическое моделирование проводилось с помощью программного пакета GAUSSIAN16 [4] на уровне теории функционала плотности. Для сравнения использовался гибридный трехпараметрический функционал B3LYP [5,6], гибридный функционал PBE0 [7,8], а также функционал ω -B97XD, который учитывает дополнительно поправки в системах с нековалентными и дисперсионными взаимодействиями [9,10]. При использовании функционалов B3LYP и PBE0 учитывались дисперсионные взаимодействия в рамках

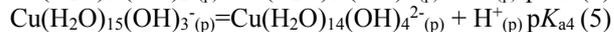
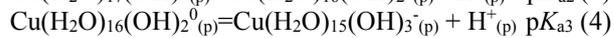
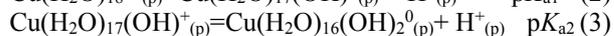
полуэмпирической модели Grimme D3 [11]. Расчеты в рамках всех трех функционалов были выполнены в комбинации с тремя атомными базисными наборами для всех типов атомов: стандартный TZ валентно-расщепленный базис 6-311++G(d,p), базис def2-TZVPAлрича и др. [12] и электронно-коррелированный базисный набор aug-cc-pVDZ Даннинга [13].

Полная оптимизация геометрии аква- и аквагидроксикомплексов ионов меди (II) проводилась с учетом их диэлектрического окружения в водном растворе в модели поляризованного континуума PCM [14]. При этом не использовались какие-либо ограничения по симметрии. После оптимизации рассчитывался колебательный спектр полных систем. По отсутствию мнимых значений частот в рассчитанных спектрах делался вывод о достижении минимума на поверхности потенциальной энергии. Из расчёта частот молекулярных колебаний проводился термохимический анализ, необходимый для вычисления свободной энергии Гиббса рассматриваемых комплексов.

Результаты и обсуждение

В качестве стартовой структуры аквакомплекса Cu(H₂O)₁₈²⁺ была принята структура, показанная на рис. А. В этой структуре все начальные длины связей R(Cu-OH₂) полагались примерно одинаковыми (около 2 Å). Структура была построена так, чтобы каждая из шести молекул H₂O первой гидратной сферы имела по две водородные связи с двумя молекулами H₂O второй гидратной сферы. В результате полной оптимизации такого аквакомплекса с учетом влияния диэлектрического окружения в водном растворе в континуальной модели PCM была получена структура, приведенная на рис. 1 Б. В оптимизированной структуре в соответствии с эффектом Яна-Теллера первая гидратная оболочка приобретает форму тетрагонально искаженного октаэдра: четыре длины связи в экваториальной плоскости остались примерно одинаковыми, R_{eqv}(Cu-OH₂)≈2 Å, в то время как две аксиальные связи заметно удлинились до R_{ax}(Cu-OH₂)≈2,4 Å, что согласуется с экспериментальными значениями [1,2].

Дальнейшая процедура моделирования состояла в поочередном удалении протона H⁺ из аквакомплекса Cu(H₂O)₁₈²⁺ с формированием смешанных аквагидроксикомплексов состава Cu(H₂O)₁₇(OH)₁⁺, Cu(H₂O)₁₆(OH)₂⁰, Cu(H₂O)₁₅(OH)₃⁻ и Cu(H₂O)₁₄(OH)₄²⁻, структура которых была полностью оптимизирована. Эти процессы описываются приведенными ниже уравнениями:



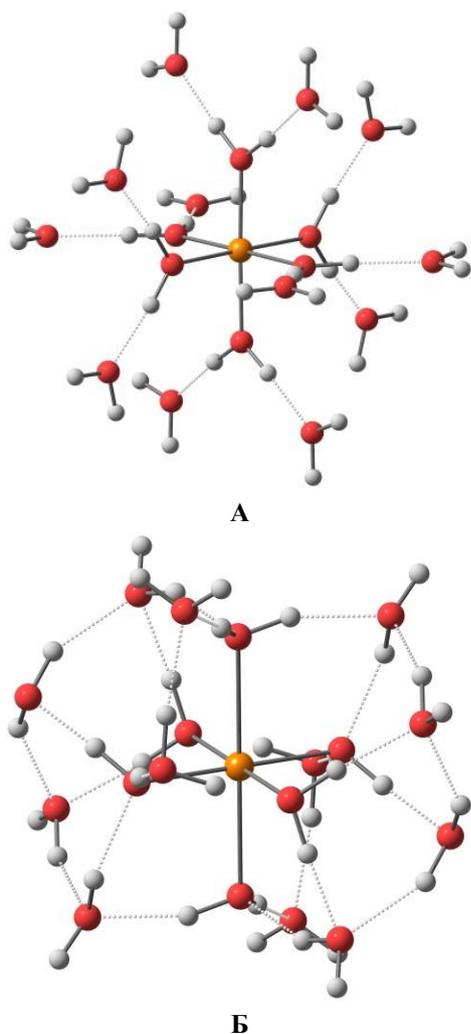


Рис. 1 – Стартовая (А) и оптимизированная на уровне B3LYP/6-311++G(d,p)-D3 (Б) структуры аквакомплекса $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$ (6 молекул H_2O в первой и 12 молекул во второй гидратной сфере, см. текст)

Fig. 1 – Starting (A) and B3LYP/6-311++G(d,p)-D3 (B) level optimized structures of the $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$ aquacomplex (6 H_2O molecules in the first and 12 molecules in the second hydrate sphere, see text)

Мы не будем здесь описывать структуру образующихся по уравнениям (2-5) аквагидрокомплексов, а отметим лишь существенное изменение сетки водородных связей, образующихся между молекулами H_2O первой и второй гидратной сферы. Это изменение связано с тем, что лиганды OH^- постепенно занимают экваториальное окружение иона $\text{Cu}(\text{II})$, а молекулы H_2O первой гидратной сферы переходят в третью сферу, связывая водородными связями молекулы второй гидратной сферы. Качественно структуры, полученные при разных комбинациях функционал/атомный базис, выглядят практически одинаковыми, а количественные структурные характеристики (межатомные расстояния и углы) отличаются несущественно.

Показатель кислотности pK_a (отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации

кислоты K_a) связан простым соотношением со свободной энергией Гиббса ΔG^0 реакции:

$$pK_a = \Delta G^0 / 2,303RT, \quad (6)$$

где ΔG^0 реакции определяется разностью полных свободных энергий продуктов и исходных реагентов. Так, для реакции (2) свободная энергия ΔG^0_1 может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta G^0_1 = G^0[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})^+_{(p)}] + G^0[\text{H}^+_{(p)}] - G^0[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}_{(p)}] \quad (7)$$

По аналогичной схеме рассчитываются энергии Гиббса реакций (3-5). Полные энергии G^0 аквагидрокомплексов можно получить из квантово-химического расчета на основе термодинамического анализа, чего нельзя сделать для протона $\text{H}^+_{(p)}$. По этой причине мы использовали подход, в котором под $\text{H}^+_{(p)}$ подразумевается протон, гидратированный непрерывным диэлектрическим окружением водного раствора с энергией гидратации $\Delta_{\text{hydr}}G^0(\text{H}^+)$, равной экспериментальному значению. В этом случае полную свободную энергию Гиббса иона $\text{H}^+(\text{aq})$ в водном растворе можно представить как:

$$G^0[\text{H}^+_{(p)}] = G^0[\text{H}^+_{(r)}] + \Delta_{\text{hydr}}G^0(\text{H}^+) + RT \ln(24,46) \quad (8)$$

Такой прием ранее использовался, например, в [15], а также в одной из наших работ [16]. В этом выражении последнее слагаемое обусловлено различием стандартных состояний в газовой фазе и в растворе. В газовой фазе в качестве стандартного состояния идеального газа принято давление 1 атм. (24,46 л/моль), а в растворе стандартной является концентрация 1М (1 моль/л). Поскольку по определению свободная энергия гидратации связана с переходом 1 моля газообразного вещества в раствор, изменение свободной энергии 1 М идеального газа при переходе от 1 атм. (24,46 л/моль) к 1М в растворе (1 моль/л) можно оценить согласно формуле (см. [17,18]):

$$\Delta G^{o \rightarrow *} = -T \Delta S^{o \rightarrow *} = RT \ln(V_0/V^*) = RT \ln(24,46) = 1,89 \text{ ккал/моль} \quad (T = 298,15 \text{ К}) \quad (9)$$

Для газофазного протона точный статистико-механический расчет при температуре 298,15 К и давлении 1 атм. дает $G^0(\text{H}^+_{(r)}) = -6,28$ ккал/моль (детали см. в [19]). В качестве экспериментального значения энергии Гиббса гидратации протона мы использовали $\Delta_{\text{hydr}}G^0(\text{H}^+) = -264,61$ ккал/моль, которое в настоящее время принято считать наиболее достоверным среди известных экспериментальных значений [20,21]. Энергия Гиббса протона в водном растворе $G^0(\text{H}^+_{(p)})$, рассчитанная по формуле (8), составляет -269 ккал/моль или $-0,4287$ Хартри.

Рассчитанные по описанной выше методике показатели кислотности pK_{ai} четырех стадий кислотной диссоциации по уравнениям (2-5), приведены в таблице 1, в которой жирным шрифтом выделены значения, близкие в пределах одной единицы pK_a к экспериментальным значениям. Как видно, только комбинации B3LYP/aug-cc-pVDZ и ω -B97XD/aug-cc-

pVDZ дают удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями для всех четырех стадий ионизации (гидролиза) акваионов Cu(II).

Таблица 1 - Показатели кислотности pK_{ai} четырех стадий кислотной диссоциации по уравнениям (2-5), рассчитанные в различных комбинациях функционал/атомный базис в сравнении с экспериментальными значениями

Table 1 - Acidity indices pK_{ai} of four stages of acid dissociation according to equations (2-5) calculated in different combinations of functional/atomic basis in comparison with experimental values

Функционал/ атомный базис	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
B3LYP/6- 311++G(d,p)	7.21	7.53	10.35	14.63
B3LYP/aug-cc-pVDZ	7.78	8.18	10.03	12.65
B3LYP/def2-TZVP	7.58	9.66	11.74	15.08
PBE0/6-311++G(d,p)	7.27	8.07	11.59	15.42
PBE0/aug-cc-pVDZ	7.67	7.97	11.57	14.31
PBE0/def2-TZVP	8.26	9.03	12.80	16.62
ω -B97XD/6- 311++G(d,p)	6.98	9.84	10.13	13.14
ω -B97XD/aug-cc- pVDZ	7.45	8.90	11.37	13.74
ω -B97XD/def2-TZVP	8.77	9.68	13.29	17.15
Эксперимент [22]	7.64	8.60	10.41	13.05

На основе этого можно сделать вывод, что эти комбинации метода функционала плотности и атомного базисного набора можно рекомендовать для расчета констант образования комплексов Cu(II) в водных растворах, где реперным комплексом является акваион Cu(II), представленный в виде аквакомплекса $Cu(H_2O)_{18}^{2+}$ (6 молекул H_2O в первой и 12 молекул во второй гидратной сфере). В реакциях замещения молекул воды в этом комплексе на другие лиганды первостепенным является энергетика замещения, что связано с некоторой реконструкцией реперного аквакомплекса. Из наших расчетов видно, что для первой стадии ионизации (2), с которой именно начинается первичная реконструкция аквакомплекса, практически на всех расчетных уровнях достигаются удовлетворительные значения pK_{a1} . Поэтому можно допустить, что помимо комбинаций B3LYP/aug-cc-pVDZ и ω -B97XD/aug-cc-pVDZ и другие использованные нами расчетные уровни могут оказаться удовлетворительными для расчетов констант образования комплексов, хотя, возможно, с меньшей точностью.

Заключение

Проведены квантово-химические расчеты показателей кислотности акваионов Cu(II) с использованием функционалов B3LYP, PBE0 и ω -B97XD в комбинации с атомными базисными наборами 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ и def2-TZVP. В молекулярно-континуальной модели в качестве реперного акваиона Cu(II) рассматривался аквакомплекс $Cu(H_2O)_{18}^{2+}$ (6 молекул H_2O в первой и

12 молекул во второй гидратной сфере), взаимодействие которого с дальнейшим диэлектрическим окружением в растворе учитывалось в модели поляризованного континуума. В исходном аквакомплексе осуществлялось последовательное удаление протона, а образующиеся аквагидроксикомплексы Cu(II) подвергались полной оптимизации геометрии. Рассчитывались свободные энергии Гиббса процессов ионизации как разности полных энергий Гиббса продуктов реакции и исходных реагентов. Свободные энергии для промежуточных аквагидроксикомплексов были получены из термодимического анализа, а для протона в водном растворе $H^+(aq)$ свободная энергия рассчитывалась по специальной методике с использованием экспериментальной энергии Гиббса гидратации. Анализ результатов проведенных расчетов показал, что комбинации B3LYP/aug-cc-pVDZ и ω -B97XD/aug-cc-pVDZ дают удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями для всех четырех стадий ионизации (гидролиза) акваионов Cu(II). На основе этого можно сделать вывод, что эти комбинации метода функционала плотности и атомного базисного набора можно рекомендовать для расчета констант образования комплексов Cu(II) в водных растворах. Наряду с этим отмечено, что для первой стадии ионизации акваиона Cu(II), с которой именно начинается первичная реконструкция аквакомплекса, практически на всех расчетных уровнях достигаются удовлетворительные значения pK_{a1} . Поэтому другие использованные расчетные уровни могут также оказаться удовлетворительными для расчетов констант образования комплексов Cu(II) в водных растворах.

Литература

1. H. Ohtaki, T. Radnai, Chem. Rev., **93**, 1157-1204 (1993).
2. I. Persson, Pure Appl. Chem., **82** (10), 1901-1917 (2010).
3. V.S. Bryantsev, M.S. Diallo, W.A. Godard III, J. Phys. Chem. B, **112**, 9709-9719 (2008).
4. Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
5. A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**:5648-5652 (1993).
6. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, **37**: 785-789 (1988).
7. J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, J. Chem. Phys., **105** (22) 9982-9985 (1996).
8. A. Carlo, V. Barone, J. Chem. Phys., **110** (13) 6158-6170 (1999).
9. J-D. Chai, M. Head-Gordon, J. Chem. Phys., **128**: 084106-084115 (2008).
10. J-D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys., **44**:6615-6620 (2008).
11. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys., **132** (15): 154104 (2010).
12. F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys., **7** (18), 3297-3305 (2005).
13. Jr T.H. Dunning J. Chem. Phys. **90**:1007-1023 (1989).
14. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev., **105** (8) 2999-3093 (2005).
15. M.D. Liptak, G.C. Shields, Int. J. Quantum Chem., **85**, 727-741 (2001).
16. A.M. Kuznetsov, A.N. Masliy, G.V. Korshin, J. Mol. Model., **24**: 193 (2018).

17. C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput., **1**, 1133–1152 (2005).
18. C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. B, **110**, 16066–16081 (2006).
19. G.J. Tawa, I.A. Topol, S.K. Burt, R.A. Caldwell, A.A. Rashin, J. Chem. Phys., **109**, 4852–4863 (1998).
20. M.D. Liptak, G.C. Shields, J. Amer. Chem. Soc., **123**, 7314–7319 (2001).
21. M.D. Liptak, K.C. Gross, P.G. Saybold, S. Feldgus, G.C. Shields, J. Amer. Chem. Soc., **124**, 6421–6427 (2002).
22. P.L. Brown, C. Ekberg, Hydrolysis of Metal Ions. Wiley. pp. 650–702 (2016).
9. J-D. Chai, M. Head-Gordon, J. Chem. Phys., **128**: 084106–084115 (2008).
10. J-D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys., **44**:6615–6620 (2008).
11. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys., **132** (15): 154104 (2010).
12. F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys., **7** (18), 3297–3305 (2005).
13. Jr T.H. Dunning J. Chem. Phys. **90**:1007–1023 (1989).
14. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev., **105** (8) 2999–3093 (2005).
15. M.D. Liptak, G.C. Shields, Int. J. Quantum Chem., **85**, 727–741 (2001).
16. A.M. Kuznetsov, A.N. Masliy, G.V. Korshin, J. Mol. Model., **24**: 193 (2018).
17. C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput., **1**, 1133–1152 (2005).
18. C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. B, **110**, 16066–16081 (2006).
19. G.J. Tawa, I.A. Topol, S.K. Burt, R.A. Caldwell, A.A. Rashin, J. Chem. Phys., **109**, 4852–4863 (1998).
20. M.D. Liptak, G.C. Shields, J. Amer. Chem. Soc., **123**, 7314–7319 (2001).
21. M.D. Liptak, K.C. Gross, P.G. Saybold, S. Feldgus, G.C. Shields, J. Amer. Chem. Soc., **124**, 6421–6427 (2002).
22. P.L. Brown, C. Ekberg, Hydrolysis of Metal Ions. Wiley. pp. 650–702 (2016).

References

1. H. Ohtaki, T. Radnai, Chem. Rev., **93**, 1157–1204 (1993).
2. I. Persson, Pure Appl. Chem., **82** (10), 1901–1917 (2010).
3. V.S. Bryantsev, M.S. Diallo, W.A. Godard III, J. Phys. Chem. B, **112**, 9709–9719 (2008).
4. Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
5. A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**:5648–5652 (1993).
6. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, **37**: 785–789 (1988).
7. J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, J. Chem. Phys., **105** (22) 9982–9985 (1996).
8. A. Carlo, V. Barone, J. Chem. Phys., **110** (13) 6158–6170 (1999).

9. J-D. Chai, M. Head-Gordon, J. Chem. Phys., **128**: 084106–084115 (2008).
10. J-D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys., **44**:6615–6620 (2008).
11. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys., **132** (15): 154104 (2010).
12. F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys., **7** (18), 3297–3305 (2005).
13. Jr T.H. Dunning J. Chem. Phys. **90**:1007–1023 (1989).
14. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev., **105** (8) 2999–3093 (2005).
15. M.D. Liptak, G.C. Shields, Int. J. Quantum Chem., **85**, 727–741 (2001).
16. A.M. Kuznetsov, A.N. Masliy, G.V. Korshin, J. Mol. Model., **24**: 193 (2018).
17. C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput., **1**, 1133–1152 (2005).
18. C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. B, **110**, 16066–16081 (2006).
19. G.J. Tawa, I.A. Topol, S.K. Burt, R.A. Caldwell, A.A. Rashin, J. Chem. Phys., **109**, 4852–4863 (1998).
20. M.D. Liptak, G.C. Shields, J. Amer. Chem. Soc., **123**, 7314–7319 (2001).
21. M.D. Liptak, K.C. Gross, P.G. Saybold, S. Feldgus, G.C. Shields, J. Amer. Chem. Soc., **124**, 6421–6427 (2002).
22. P.L. Brown, C. Ekberg, Hydrolysis of Metal Ions. Wiley. pp. 650–702 (2016).

© **А. Н. Маслий** – к.х.н., доц. каф. Неорганической химии (НХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ) Казань, Россия, masliy@kstu.ru; **Л. Р. Сафина** – к.х.н., доц. каф. НХ, КНИТУ, safinalr@yandex.ru; **А. М. Кузнецов** – д.х.н., проф., зав. каф. НХ, КНИТУ, am_kuznetsov@kstu.ru.

© **A. N. Masliy** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry (ICh), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, masliy@kstu.ru; **L. R. Safina** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the ICh department, KNRTU, safinalr@yandex.ru; **A. M. Kuznetsov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the ICh department, KNRTU, am_kuznetsov@kstu.ru.

**Т. Р. Ахметзянов, Л. Ю. Яруллин, Ф. Р. Габитов,
В. Ф. Хайрутдинов**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ
ФЕНИЛАМИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ**

Ключевые слова: фазовая диаграмма, критическая кривая, растворимость, сверхкритический флюид.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что фазовое поведение фениламина при высоких давлениях и температуре заметно отличается от поведения при обычных условиях. В частности, наблюдается значительное смещение кривых равновесия, что может быть связано с изменением взаимодействий между молекулами фениламина и углекислого газа. Эти данные могут быть полезны для оптимизации процессов экстракции и разделения, где углекислый газ играет роль растворителя. Анализ полученных данных позволяет более глубоко понять механизмы взаимодействия между компонентами в суб- и сверхкритических условиях, а также предсказать поведение других подобных систем. Использование оптической ячейки высокого давления демонстрирует достоверные результаты для точного определения свойств VLE в различных условиях. Благодаря данной работе открывается путь для дальнейших исследований, нацеленных на изучение фазовых превращений других органических соединений в сверхкритических средах. Это может привести к разработке более эффективных технологий в химической и нефтехимической отраслях. Эти исследования также могут способствовать более экологически чистым методам разделения и очистки веществ, снижая потребность в токсичных растворителях. В данной статье представляются новые экспериментальные данные о свойствах фазового равновесия жидкость-пар при четырех выбранных изотермах: 313,15; 333,15; 353,15 и 443,15 К, охватывающих диапазон давлений от 0,8 до 32,4 МПа. Пробы отбирались из обеих равновесных фаз, а их состав анализировался с помощью гравиметрического метода.

**T. R. Akhmetzyanov, L. Yu. Yarullin, F. R. Gabitov,
V. F. Khairutdinov**

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE PROPERTIES OF PHASE EQUILIBRIUM OF PHENYLAMINE
IN A SUPERCRITICAL SOLVENT**

Key words: phase diagram, critical curve, solubility, supercritical fluid.

The results of the experiments show that the phase behavior of phenylamine at high pressures and temperatures differs significantly from the behavior under normal conditions. In particular, a significant shift of the equilibrium curves is observed, which can be associated with a change in the interactions between phenylamine molecules and carbon dioxide. These data can be useful for optimizing extraction and separation processes where carbon dioxide acts as a solvent. Analysis of the obtained data allows for a deeper understanding of the mechanisms of interaction between the components in sub- and supercritical conditions, as well as for predicting the behavior of other similar systems. The use of a high-pressure optical cell demonstrates reliable results for accurate determination of the VLE properties under various conditions. This work opens the way for further research aimed at studying the phase transformations of other organic compounds in supercritical media. This can lead to the development of more efficient technologies in the chemical and petrochemical industries. These studies can also contribute to more environmentally friendly methods of separation and purification of substances, reducing the need for toxic solvents. This paper presents new experimental data on the properties of liquid-vapor phase equilibrium at four selected isotherms: 313.15; 333.15; 353.15 and 443.15 K, covering the pressure range from 0.8 to 32.4 MPa. Samples were taken from both equilibrium phases, and their composition was analyzed using the gravimetric method.

Введение

Фениламин и его бинарные смеси широко используются в промышленности, охватывая такие области, как производство полиуретанов, резинотехнических изделий, красителей, пигментов, медикаментов и агрохимикатов, а также специализированных волокон [1 – 3]. Эффективное проектирование и реализация химических процессов, например, получение фениламина, требуют глубокого понимания как кинетики, так и термодинамики реагирующих систем. Особенно важные данные о термодинамических свойствах смеси фениламина и углекислого газа необходимы для достижения успеха в технологии синтеза ароматических карбаматов с использованием этих веществ и спиртов. Кроме того, проведенные исследования выявили высокоэффективные гомогенные катализаторы,

способствующие превращению углекислого газа и аминов в диалкилформамиды. Понимание этих сложных процессов является ключом к оптимизации производства и открывает новые горизонты для инновационных решений в химической отрасли.

Химические взаимодействия аминов с углекислым газом (CO₂) привлекали внимание многих исследователей [4 – 7] благодаря своей практической значимости. В частности, были разработаны технологии для очистки аминных газов, позволяющие эффективно улавливать CO₂ из промышленных выбросов, исходящих от электростанций, нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов, а также газоперерабатывающих предприятий. В этих процессах для удаления углекислого газа используют водные растворы аминов, далеко не всегда чистых [8 – 12]. Ключевым аспектом здесь является химическая

абсорбция: аминовые соединения должны вступать в реакцию с CO_2 . Однако в обычных условиях множество аминов, включая фениламин, не проявляют активности из-за высоких энергетических барьеров активации [4, 6]. Для стимуляции этих реакций применяются катализаторы [11, 12] или вода [13], снижающие энергию активации. В данной работе мы обращаем внимание на обезвоженный фениламин и чистый CO_2 , проводя измерения равновесия фаз «пар-жидкость» (VLE) без добавления катализаторов или воды.

Знания о поведении вещества в различных условиях позволяют инженерам и технологам не только улучшать производственные процессы, но и существенно сокращать затраты, повышая эффективность использования сырья и энергии. Таким образом, данные ПТху служат своеобразным навигатором в мире высоких технологий, позволяя предсказывать взаимодействия между компонентами и обеспечивая стабильность процессов.

В промышленности распространен подход, при котором критические и термодинамические свойства чистых компонентов, а также параметры бинарных взаимодействий оцениваются на базе надежных экспериментальных данных о фазовом равновесии (VLE, ПТху). В данной работе осуществляется исследование фазового равновесия для смеси сверхкритического углекислого газа (СК CO_2) и фениламина при высоких давлениях и температурах, что имеет важное значение для промышленных процессов. Экспериментально было определено поведение фазового равновесия (ПТху) данной бинарной системы. Исследование является частью долгосрочного проекта, посвященного детальному изучению фазово-равновесных свойств VLE в бинарных смесях с участием СК CO_2 . Сверхкритические жидкости, и особенно СК CO_2 , находят широкое применение в производстве электроэнергии, экстракции, повышении нефтеотдачи, очистке окружающей среды, химических реакциях и переработке полимеров [14–20]. Таким образом, промышленные секторы продолжают активно использовать замечательные аномальные термодинамические и транспортные свойства сверхкритических флюидов, что делает СК CO_2 и его бинарные смеси предметом возрастающего научного интереса.

Обзор литературы показал, что VLE -измерения CO_2 + фениламин при высоких температурах и высоких давлениях отсутствуют. Были найдены только два источника данных [21,22] по растворимости CO_2 в фениламин при температуре окружающей среды (293,15 и 298,15 К) и атмосферном давлении. Лемуар и др. [21] сообщили о константе Генри для CO_2 (газообразного растворенного вещества) в полярном растворителе (фениламин) при комнатной температуре 298,15 К и атмосферном давлении. Измерения проводили методом газожидкостной хроматографии. Люринг и Шумпе [22] также сообщили о растворимости CO_2 в фениламин при температуре окружающей среды 293,15 К и атмосферном давлении. Измерения проводились барометрическим методом. В настоящей работе представлены новые данные о VLE (ПТху) и критических свойствах смеси CO_2 + фениламин.

Данные охватывают диапазон температур от (313 до 443) К и давлений от (0,8 до 33) МПа. Эти данные значительно расширяют диапазоны давлений и температур предыдущих исследований.

1 Экспериментальная часть

1.1 Материалы

Образцы, использованные в настоящей работе, приобретены у компаний «ТехГазСерв» и ООО «Реактив Экспресс» (Москва). Чистота образцов оценивалась поставщиками. Все химикаты использовались в том виде, в котором они были получены; никакой дальнейшей очистки перед измерениями не проводилось. Молярная фракционная чистота составляла 0,995 и 0,980 для CO_2 и фениламина соответственно. Содержание воды в образце определяется с использованием метода Карла Фишера.

1.2 Аппарат VLE

Измерения VLE проводились с применением аппарата, подробно описанного в работах [14 – 20]. В нашей работе мы использовали тот же аппарат VLE без каких-либо изменений и модификаций, предоставляя лишь необходимую информацию. Основная конструкция установки VLE включает в себя ячейку фазового равновесия (оптическую ячейку) и систему контроля температуры и давления. Пробы жидкости и пара, отобранные из оптической ячейки в равновесных условиях, подвергались гравиметрическому анализу. Ячейка, способная выдерживать давление до 50 МПа и температуру до 473 К с рабочим объемом 117 см³, состоит из сапфировых окон, расположенных между крышкой и корпусом из нержавеющей стали. Границу фаз можно наблюдать визуально через сапфировые окна, которые обеспечивают возможность убедиться в том, что экспериментальные условия равновесия находятся в двухфазной области, что подтверждает устойчивость границы раздела фаз. Это позволяет фазовой границе «жидкость-пар» в ячейке обзора сохранять одно и то же положение (условие стабильности) на протяжении всего эксперимента. Это означает, что T и P остаются практически постоянными, а их колебания находятся в пределах экспериментальной неопределенности.

Медная рубашка использовалась для более плавного регулирования температуры и равномерного нагрева измерительной ячейки. Температуру ячейки измеряли с помощью хромель-алюмелевых термопар, предварительно откалиброванных по эталонному платиновому термометру сопротивления (ПРТ-10). Давление в оптической ячейке высокого давления создавалось с помощью насоса Thar Technology (Supercritical 24). Для измерения давления в оптической ячейке использовался грузовой манометр (МО-1226, ООО «Манометр», Россия).

1.3 Методика (отбор проб, разделение компонентов, определение фазовой концентрации)

Одна треть оптической ячейки заполнялась фениламином (конденсированная фаза, жидкость)

через открытое сапфировое окно. Затем перед началом эксперимента (обычная процедура дегазации) вся система (включая трубопроводы) была вакуумирована с помощью вакуумной системы (вакуумного насоса). После этого оптическая ячейка нагревалась до нужной температуры и в нее с помощью насоса высокого давления подавался CO_2 до достижения необходимого давления. Перед проведением отбора проб (извлечения пробы из жидкой или газовой фаз в условиях равновесия) необходимо достижение состояния фазового равновесия в двухфазной (жидкость + газ) системе. Равновесное состояние фаз доводят перемешиванием двухфазной смеси путем покачивания измерительной ячейки [15] в течение 30 – 40 мин (поворотом измерительной ячейки на 90 градусов вокруг своей оси). После достижения состояния фазового равновесия перемешивание образца прекращали, измерительную ячейку устанавливали вертикально и выдерживали 40 мин. Фазовое равновесие определяется как состояние, при котором температура и давление остаются почти постоянными в пределах своих колебаний. Также осуществлялось визуальное наблюдение за устойчивостью границы фазы. Когда система пришла в равновесие, давление считывается с манометра. Система отбора проб (пробоотборник) использовалась для извлечения пробы из равновесных фаз с целью разделения и определения их состава. Перед отбором проб пустой пробоотборник (объемом $4,1 \text{ см}^3$) взвешивался на электронных весах «Vibra» с погрешностью 10^{-4} гр. Проба, взятая из измерительной ячейки из жидкой или газовой фазы в состоянии равновесия (постоянные P и T), представляет собой смесь CO_2 и фениламина. Гравиметрический (весовой) метод анализа проб жидкой и паровой фазы (определение концентрации фаз) требует отделения компонентов смеси (CO_2 и фениламина) от экстрагированной пробы. Разделение экстрагированной пробы на газообразную (CO_2 , летучий компонент) и жидкую (фениламин, конденсируемая компонента) компоненты достигалось путем охлаждения пробоотборника до комнатной температуры (293 K), вызывающих образование тяжелых (конденсируемый, фениламин) и легких (не -конденсирующиеся, CO_2) компоненты необходимо отделить. При этом растворенный в СК CO_2 фениламин переходит в жидкую (конденсированную фазу, фениламин) и неконденсируемую газовую фазу (CO_2). Для полного удаления растворенной в фенилаmine газовой фазы (CO_2) при атмосферном давлении и комнатной температуре после выпуска первой порции (CO_2) в пробоотборнике создавали вакуум для удаления оставшегося газообразного (CO_2) в жидком фенилаmine. Эту процедуру повторяли несколько раз, чтобы убедиться, что CO_2 полностью отделился от жидкого фениламина. Измерение состава фазы является наиболее важной частью эксперимента VLE, особенно концентрации паровой фазы. Для повышения точности измерения концентрации паровой фазы мы использовали пробоотборник сравнительно большого объема ($4,1 \text{ см}^3$) (обычно при низких давлениях общая масса пара в ячейке невелика). После завершения разделения необходимо взвесить пробоотборник с чистым компонентом (фениламин). Составы жидкости

и пара определяли гравиметрически. Массу экстрагированной смеси, массу разделенных компонентов ($m_{\text{фен}}$ и m_{CO_2}) можно легко измерить как разницу между заполненным и пустым пробоотборником после выпуска паровой фазы (CO_2). Таким образом, концентрацию фениламина в жидкой (x) или паровой (y) фазах в этом методе можно получить как:

$$x \text{ или } y = \frac{\frac{m_{\text{фен}}}{M_{\text{фен}}}}{\frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{m_{\text{фен}}}{M_{\text{фен}}}},$$

где – масса растворенного фениламина в сверхкритическом CO_2 ; $M_{\text{фен}}$ — молярная масса фениламина; m_{CO_2} — масса CO_2 , M_{CO_2} — молярная масса CO_2 .

Описанная выше установка VLE использовалась для измерения критических параметров свойств (критической температуры, давления и плотности) чистых жидкостей, таких как пропан и н-бутан, а также их бинарных смесей, для иллюстрации корректной работы установки и методики измерений [14,15]. Также на установке VLE измерялись фазово-равновесные свойства бинарных смесей (СК CO_2 +толуол, СК CO_2 +н-тетрадекан, СК CO_2 +этилбензол, СК CO_2 + гексадекан, СК C_3H_8 +этилбензол и пропан + н-бутан), для которых в литературе имеются достоверные данные РТху [14–20]. Хорошее согласие с литературными и справочными данными для чистых компонентов дает некоторую уверенность в экспериментальном VLE. Данные для CO_2 + фениламина получены с использованием той же аппаратуры и методики.

2 Результаты и обсуждение

Изотермические данные VLE (РТху) бинарной смеси СК CO_2 + фениламина для четырех выбранных температур (313,15, 333,15, 353,15 и 443,15) K в зависимости от давления, измеренного с помощью оптической ячейки, представлены в таблице 1, экспериментальные проекции P-x,y (изотермическое фазовое равновесие, данные Pxy) смеси СК CO_2 + фениламина изображены на рис. 1. Как видно из рис. 1 присутствие фениламина в паровой фазе невелико, тогда как при высоких давлениях (особенно вблизи критической точки) и высоких температурах растворимость фениламина в СК CO_2 быстро возрастает. А также для точного определения критических параметров бинарной системы можно использовать изохорный подход. Подход исследования в изохорических условиях заключается в наблюдении поведения границы раздела фаз (мениска) в зависимости от количества вещества в оптической ячейке и температуры исследуемого образца. В далеких от критического состояния плотность жидкой фазы много выше, чем плотность пара. По мере повышения температуры плотности фаз сближаются. Средняя плотность сосуществующих фаз постоянно при любой температуре и зависит от степени заполнения ячейки веществом. При этом возможны различные

варианты изменения системы в постоянном объеме при повышении температуры.

1. Средняя плотность много меньше критической плотности. При повышении температуры оптической ячейки с пробой жидкости, испаряясь, все больше переходит в паровую фазу, мениск при этом опускается и в конечном итоге исчезает. При этом весь объем ячейки заполнится паровой фазой, которая при малейшем повышении давления начнет конденсироваться. Критическое состояние не достигается, все параметры ниже критических значений.

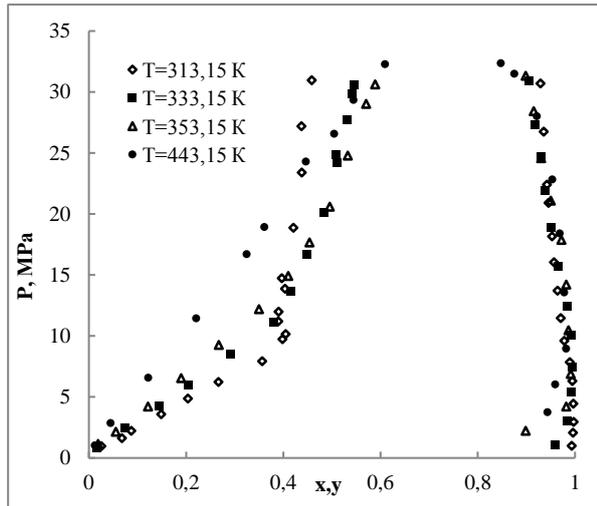


Рис. 1 – Изотермическое фазовое равновесие смеси СК CO₂ + фениламин

Fig. 1 – Isothermal phase equilibrium of the mixture SC CO₂ + phenylamine

2. Средняя плотность много выше критической плотности, мениск поднимается, жидкая фаза заполняет весь объем, при этом мениск исчезает при давлении и температуре ниже, чем критические.

3. Средняя плотность соответствует критической плотности. При нагревании образца температура достигает критического значения, а плотность жидкости и пара уравниваются (при условии перемешивания содержимого ячейки), т.е. становится равными критической плотности, и мениск исчезает в середине объема. Давление оптической ячейке также будет критическим.

В 3 случае наблюдаться интересное явление, называемое критической опалесценцией. Суть явления в том, что при охлаждении гомогенной флюидной системы в области критического состояния перед образованием жидкой фазы возникает дисперсная система, состоящая из сплошной газовой среды и дисперсной жидкой фазы. При прохождении дисперсной системы электромагнитные волны оптического диапазона преломляются, свет рассеивается, и вещество в оптической ячейке становится непрозрачным. Данное явление часто используется для фиксации достижения критического состояния. Это наглядно видно из результатов наших исследований [14-20].

Таблица 1 - Измеренные данные изотермического VLE (PTxy) бинарной смеси CO₂ + фениламин

Table 1 - Measured isothermal VLE (PTxy) data of the binary mixture CO₂ + phenylamine

Давление, МПа	Мольная доля фениламина	Мольная доля CO ₂
1	2	3
<i>T = 313.15 K</i>		
<i>Жидкая фаза</i>		
0.98	0.975	0.025
1.64	0.932	0.068
2.24	0.913	0.087
3.59	0.851	0.149
4.88	0.796	0.204
6.23	0.733	0.267
7.94	0.644	0.356
9.74	0.626	0.374
10.17	0.617	0.383
11.22	0.620	0.380
12.00	0.610	0.390
13.87	0.597	0.403
14.75	0.603	0.397
18.88	0.580	0.420
23.40	0.562	0.438
27.21	0.563	0.437
30.97	0.542	0.458
<i>Газовая фаза</i>		
1.01	0.007	0.993
2.07	0.004	0.996
2.96	0.003	0.997
4.46	0.003	0.997
6.31	0.006	0.994
7.85	0.011	0.989
9.62	0.022	0.978
11.47	0.029	0.971
13.73	0.036	0.964
16.05	0.044	0.956
18.17	0.048	0.952
20.92	0.055	0.945
22.40	0.058	0.942
26.76	0.064	0.936
30.71	0.071	0.929
<i>T=333.15 K</i>		
<i>Жидкая фаза</i>		
0.80	0.983	0.017
2.50	0.926	0.074
4.26	0.856	0.144
5.97	0.795	0.205
8.54	0.709	0.291
11.14	0.620	0.380
13.70	0.586	0.414
16.68	0.551	0.449
20.12	0.516	0.484
24.16	0.490	0.510
27.72	0.470	0.530
29.83	0.459	0.541
30.58	0.455	0.545
<i>Газовая фаза</i>		
1.10	0.041	0.959

Продолжение таблицы 1

1	2	3
3.05	0.015	0.985
5.39	0.007	0.993
7.42	0.005	0.995
10.04	0.007	0.993
12.47	0.016	0.984
15.69	0.034	0.966
18.92	0.049	0.951
21.92	0.062	0.938
24.68	0.071	0.929
27.29	0.081	0.919
30.94	0.095	0.905
<i>T = 353.15 K</i>		
<i>Жидкая фаза</i>		
1.16	0.981	0.019
2.16	0.945	0.055
4.22	0.879	0.121
6.55	0.810	0.190
9.27	0.733	0.267
12.20	0.650	0.350
14.92	0.590	0.410
17.67	0.546	0.454
20.60	0.504	0.496
24.80	0.468	0.532
29.04	0.430	0.570
30.64	0.411	0.589
<i>Газовая фаза</i>		
2.24	0.101	0.899
4.22	0.018	0.982
6.89	0.009	0.991
10.49	0.013	0.987
14.23	0.018	0.982
17.89	0.028	0.972
21.11	0.050	0.950
24.59	0.070	0.930
28.44	0.085	0.915
31.34	0.101	0.899
<i>T = 443.15 K</i>		
<i>Жидкая фаза</i>		
1.02	0.987	0.013
2.87	0.955	0.045
6.58	0.878	0.122
11.45	0.779	0.221
16.71	0.675	0.325
18.92	0.639	0.361
24.29	0.553	0.447
26.57	0.495	0.505
29.35	0.456	0.544
32.28	0.391	0.609
<i>Газовая фаза</i>		
3.74	0.057	0.943
6.02	0.041	0.959
8.97	0.018	0.982
13.57	0.022	0.978
18.41	0.031	0.969
22.82	0.047	0.953
28.02	0.078	0.922
31.50	0.125	0.875
32.36	0.152	0.848

Но для системы СК CO₂+ фениламин вблизи критического состояния мы не смогли определить мольные соотношения (x,y) для изотерм представленных на рис. 1. Малейшее изменение соотношения каждого компонента приводит к большим отклонениям в графике.

Настоящее исследование показало, что гравиметрическим (весовым) методом анализа проб жидкой и паровой фазы можно точно определить фазовое равновесие смеси CO₂ + фениламин при высоких давлениях (до 32,4 МПа) и температуре до 443,15 К. Результаты настоящего исследования VLE (PТху) показали, что мольная доля фениламина в паровой фазе невелика, в то время как при высоких давлениях (особенно вблизи критической точки) и высоких температурах растворимость фениламина в СК CO₂ быстро возрастает. Форма критической линии смеси CO₂ + фениламин, подтверждает принадлежность исследуемой смеси к типу III по классификации Ван Кониненбурга и Скотта.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007))

Литература

- [1] S.P.M. Ventura, J. Pauly, J.L. Daridon, I.M. Marrucho, A.M.A. Dias, J.P. Coutinho. J. Chem. Eng. Data. 52, 1100–1102 (2007). DOI: 10.1021/je7000528 .
- [2] E. Vessallya, Kh Didehbana, M. Babazadehb, A. Hosseinianc, L. Edjlalib. J. CO₂ Util. 21, 480 – 490 (2017). DOI: 10.1016/j.jcou.2017.08.013.
- [3] P. Munshi, D.J. Heldebrant, E.P. McKoon, P.A. Kelly, Ch-Ch Tai, Ph.G. Jessop. Tetrahedron Lett. 44, 2725 – 2727 (2003). DOI: 10.1016/S0040-4039(03)00384-8.
- [4] B. Farbos, T. Tassaing. Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 5052–5061(2009). DOI: 10.1039/B818956K.
- [5] K. Teranishi, A. Ishikawa, H. Sato, H. Naka. Bull. Chem. Soc. Jpn. 90, 4, 451 – 460 (2017). DOI: 10.1246/bcsj.20160375.
- [6] B. Arstad, R. Blom, O. Swang. J. Phys. Chem. A. 111, 7, 1222–1228 (2007). DOI: 10.1021/jp065301v.
- [7] E.F. da Silva, H.F. Svendsen. Int. J. Greenh. Gas Control. 1, 151–157 (2007). DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00022-9.
- [8] A.B. Rao, E.S. Rubin. Environ. Sci. Technol. 36, 4467 – 4475 (2002). DOI: 10.1021/es0158861
- [9] B. Zhao, Y. Su, W. Tao, L. Li, Y. Peng. Int. J. Greenh. Gas Control. 9, 355 – 371 (2012). DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.05.006.
- [10] Z.R. Lee, L.J. Quinn, Ch.W. Jones, S.E. Hayes, D.A. Dixon. J. Phys. Chem. A. 125, 45, 9802 – 9818 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05950.
- [11] R. Yuan, B. Wei, G. Fu. J. Org. Chem. 82, 3639 – 3647 (2017). DOI: 10.1021/acs.joc.7b0016.
- [12] M. Abila, J.C. Choi, T. Sakakura. Chem. Commun. 2238 – 2239 (2001). DOI: 10.1039/B106201h.
- [13] M.T. Nguyen, G. Raspoet, L.G. Vanquickenborne, P.Th Van Duijnen. Phys. Chem. A. 101, 40, 7379 – 7388 (1997). DOI: 10.1021/jp9701045.
- [14] V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, I.Sh Khabriev, L.Yu Yarullin, I. M. Abdulagatov. J. Supercrit.

- Fluids. 156, 104628 (2020). DOI: 10.1016/j.supflu.2019.104628.
- [15] V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, I.Sh Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, I.M. Abdulagatov. *J. Chem. Eng. Data.* 65, 3306-3317 (2020). DOI: 10.1021/acs.jced.0c00104.
- [16] V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, I.Sh Khabriev, M.I. Farakhov, I.Z. Salikhov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov. *Fluid Phase Equilib.* 510, 112502 (2020). DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112502.
- [17] I.Sh. Khabriev, V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, I.M. Abdulagatov. *J. Mol. Liq.* 337, 116371 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116371.
- [18] V.F. Khairutdinov, I.Sh Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu Yarullin, F.R. Gabitov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov. *J. Supercrit. Fluids.* 203 106060 (2023). DOI: 10.1016/j.supflu.2023.106060.
- [19] V.F. Khairutdinov, I.Sh Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu Yarullin, L. Yu Sabirova, A. Hern´andez, I.M. Abdulagatov. *J. Mol. Liq.* 390, 123172 (2023). DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123172.
- [20] V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, I.S. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, I.Z. Salikhov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov. *Fluid Phase Equilibria.* 564, 113615 (2023). DOI: 10.1016/j.fluid.2022.113615.
- [21] J.-Y. Lenoir, Ph Renault, H. Renon. *J. Chem. Eng. Data.* 16, 340 – 342 (1971). DOI: 10.1021/je60050a014.
- [22] P. Lührling, A. Schumpe. *J. Chem. Eng. Data.* 34, 250 – 252 (1989). DOI: 10.1021/je00056a029.
7. E.F. da Silva, H.F. Svendsen. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 1, 151-157 (2007). DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00022-9.
8. A.B. Rao, E.S. Rubin. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4467 - 4475 (2002). DOI: 10.1021/es0158861.
9. B. Zhao, Y. Su, W. Tao, L. Li, Y. Peng. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 9, 355 - 371 (2012). DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.05.006.
10. Z.R. Lee, L.J. Quinn, Ch.W. Jones, S.E. Hayes, D.A. Dixon. *J. Phys. Chem. A.* 125, 45, 9802 - 9818 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05950.
11. R. Yuan, B. Wei, G. Fu. *J. Org. Chem.* 82, 3639 - 3647 (2017). DOI: 10.1021/acs.joc.7b0016.
12. M. Abla, J.C. Choi, T. Sakakura. *Chem. Commun.* 2238 - 2239 (2001). DOI: 10.1039/B106201h.
13. M. T. Nguyen, G. Raspoet, L.G. Vanquickenborne, P.Th Van Duijnen. *Phys. Chem. A.* 101, 40, 7379 - 7388 (1997). DOI: 10.1021/jp9701045.
14. V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, I.Sh Khabriev, L.Yu Yarullin, I. M. Abdulagatov. *J. Supercrit. Fluids.* 156, 104628 (2020). DOI: 10.1016/j.supflu.2019.104628.
15. V. F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, I.Sh Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, I.M. Abdulagatov. *J. Chem. Eng. Data.* 65, 3306-3317 (2020). DOI: 10.1021/acs.jced.0c00104.
16. V.F. Khairutdinov, F. M. Gumerov, I. Sh Khabriev, M. I. Farakhov, I. Z. Salikhov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov. *Fluid Phase Equilib.* 510, 112502 (2020). DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112502.
17. I.Sh. Khabriev, V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, I.M. Abdulagatov. *J. Mol. Liq.* 337, 116371 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116371.
18. V. F. Khairutdinov, I.Sh Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu Yarullin, F.R. Gabitov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov. *J. Supercrit. Fluids.* 203 106060 (2023). DOI: 10.1016/j.supflu.2023.106060.
19. V.F. Khairutdinov, I.Sh Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu Yarullin, L.Yu Sabirova, A. Hern´andez, I.M. Abdulagatov. *J. Mol. Liq.* 390, 123172 (2023). DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123172.
20. V. F. Khairutdinov, F. M. Gumerov, I. S. Khabriev, T. R. Akhmetzyanov, I.Z. Salikhov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov. *Fluid Phase Equilibria.* 564, 113615 (2023). DOI: 10.1016/j.fluid.2022.113615.
21. J.-Y. Lenoir, Ph Renault, H. Renon. *J. Chem. Eng. Data.* 16, 340 - 342 (1971). DOI: 10.1021/je60050a014.
22. P. Lührling, A. Schumpe. *J. Chem. Eng. Data.* 34, 250 - 252 (1989). DOI: 10.1021/je00056a029.

References

1. S.P.M. Ventura, J. Pauly, J.L. Daridon, I.M. Marrucho, A.M.A. Dias, J.P. Coutinho. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 1100-1102 (2007). DOI: 10.1021/je7000528.
2. E. Vessallya, Kh Didehbana, M. Babazadehb, A. Hosseinianc, L. Edjlalib. *J. CO₂ Util.* 21, 480 - 490 (2017). DOI: 10.1016/j.jcou.2017.08.013.
3. P. Munshi, D.J. Heldebrant, E.P. McKoon, P.A. Kelly, Ch-Ch Tai, Ph.G. Jessop. *Tetrahedron Lett.* 44, 2725 - 2727 (2003). DOI: 10.1016/S0040-4039(03)00384-8.
4. B. Farbos, T. Tassaing. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 5052-5061(2009). DOI: 10.1039/B818956K
5. K. Teranishi, A. Ishikawa, H. Sato, H. Naka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 90, 4, 451 - 460 (2017). DOI: 10.1246/bcsj.20160375.
6. B. Arstad, R. Blom, O. Swang. *J. Phys. Chem. A.* 111, 7, 1222-1228 (2007). DOI: 10.1021/jp065301v.

© **Т. Р. Ахметзянов** – к.т.н., доцент кафедры Теоретических основ теплотехники (ТОТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, ahmetzyanov1992@bk.ru; **Л. Ю. Яруллин** – к.т.н., доцент кафедры ТОТ, КНИТУ, yarul.lenar@gmail.com; **Ф. Р. Габитов** – д-р техн. наук, проф., кафедра ТОТ, КНИТУ, farizan@kstu.ru; **В. Ф. Хайрутдинов** – д-р техн. наук, проф., кафедра ТОТ, КНИТУ, kvener@yandex.ru.

© **T. R. Akhmetzyanov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Theoretical Fundamentals of Thermal Engineering (TFTE) department, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, ahmetzyanov1992@bk.ru; **L. Y. Yarullin** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the TFTE department, KNRTU, yarul.lenar@gmail.com; **F. R. Gabitov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, the TFTE department, KNRTU, farizan@kstu.ru; **V. F. Khairutdinov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, the TFTE department, KNRTU, kvener@yandex.ru.

**А. С. Крупин, И. Н. Ахметшина, Е. Ю. Молостова,
А. П. Ковшик, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов**

УФ-ТРАНСФОРМИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, ДОПИРОВАННОГО АНИЗОМЕТРИЧНЫМ КОМПЛЕКСОМ ЕВРОПИЯ(III)

Ключевые слова: комплекс европия(III), PLA, композиты, люминесценция.

Люминесцентные материалы широко используются в различных областях науки и техники. В настоящее время актуальный интерес представляют люминофоры для люминесцентного освещения, люминесцентные стекла и стеклокерамика для лазеров, оптоволокна и солнечных концентраторов, электролюминесцентные пленки для OLED, электронно-лучевые люминофоры, материалы на основе ионов лантаноидов в качестве зондов структуры биологических макромолекул. В данном аспекте соединения лантаноидов(III) привлекают внимание исследователей благодаря уникальным люминесцентным свойствам, таким как монохроматическая эмиссия, большое время жизни люминесценции, большой стоксов сдвиг. Однако, одним из недостатков многих известных комплексов лантаноидов(III), является низкая фотостабильность и, как следствие, фотодegradация под действием длительного ультрафиолетового облучения. Это препятствует их широкому практическому применению в производствах высокотехнологических приборов и оборудования. В данном контексте перспективными материалами для получения светопреобразующих материалов являются анизометричные координационные соединения лантаноидов(III), устойчивых к УФ-фотолизу. Тем не менее, в настоящее время акцент исследований смещается от получения координационных производных лантаноидов(III) в область внедрения данных соединений в различные матрицы. При этом введение комплексов лантаноидов(III) в матрицы нередко способствует не только увеличению их стабильности, но и механической прочности. Одной из перспективных матриц для координационных соединений редкоземельных ионов является полилактид (PLA). Полилактид является не токсичным, биоразлагаемым, биосовместимым, прозрачным термопластичный полимером, используемым в 3D-печати. В связи с вышесказанным в работе была изучена возможность создания композиционных материалов на основе биоразлагаемого термопластичного полимера – полилактида и анизометричного комплекса европия(III). Благодаря анизометричному строению, соединение европия(III) равномерно распределяется в PLA в достаточно широком диапазоне концентраций. При повышении содержания комплекса европия(III) до 20% масс, интенсивность его люминесценции не достигает максимального уровня. С другой стороны, в большинстве аналогичных систем, известных из литературы, тушение интенсивности люминесценции обычно возникает при сравнительно меньших концентрациях (5-10%). В связи с чем, установлено, что уникальность структуры анизометричных соединений лантаноидов(III) позволяет создавать композитные материалы на их основе со значительно меньшим влиянием процессов самогашения люминесценции, чем у аналогов.

**A. S. Krupin, I. N. Akhmetshina, E. Yu. Molostova,
A. P. Kovshik, A. A. Knyazev, Yu. G. Galyametdinov**

UV TRANSFORMING MATERIALS BASED ON POLYLACTIDE DOPED WITH ANISOMETRIC EUROPIUM(III) COMPLEX

Keywords: europium(III) complex, PLA, composites, luminescence.

Luminescent materials are widely used in various fields of science and technology. Currently, of current interest are phosphors for fluorescent lighting, luminescent glasses and glass ceramics for lasers, optical fibers and solar concentrators, electroluminescent films for OLED, electron beam phosphors, materials based on lanthanide ions as probes of the structure of biological macromolecules. In this aspect, lanthanide(III) compounds attract the attention of researchers due to their unique luminescent properties, such as monochromatic emission, long luminescence lifetime, and large Stokes shift. However, one of the disadvantages of many known lanthanide(III) complexes is low photostability and, as a consequence, photodegradation under prolonged ultraviolet irradiation. This prevents their wide practical application in the production of high-tech devices and equipment. In this context, promising materials for obtaining light-converting materials are anisometric coordination compounds of lanthanides(III) resistant to UV photolysis. However, the focus of research is currently shifting from obtaining coordination derivatives of lanthanides(III) to the area of introducing these compounds into various matrices. At the same time, the introduction of lanthanide(III) complexes into matrices often contributes not only to an increase in their stability, but also to their mechanical strength. One of the promising matrices for coordination compounds of rare earth ions is polylactide (PLA). Polylactide is a non-toxic, biodegradable, biocompatible, transparent thermoplastic polymer used in 3D printing. In connection with the above, the possibility of creating composite materials based on a biodegradable thermoplastic polymer - polylactide and an anisometric europium(III) complex was studied. Due to the anisometric structure, the europium(III) compound is uniformly distributed in PLA in a fairly wide range of concentrations. When the content of the europium(III) complex increases to 20% by weight, the intensity of its luminescence does not reach the maximum level. On the other hand, in most similar systems known from the literature, quenching of the luminescence intensity usually occurs at comparatively lower concentrations (5-10%). In this regard, it has been established that the uniqueness of the structure of anisometric lanthanide(III) compounds allows the creation of composite materials based on them with a significantly lower influence of luminescence self-quenching processes than in analogs.

Введение

Люминесцентные материалы широко используются в различных областях медицины, биологии, науки и техники [1-5]. В последнее время наибольший интерес представляют люминофоры для люминесцентного освещения, люминесцентные стекла и стеклокерамика для лазеров, оптоволоконных концентраторов, электролюминесцентные пленки для OLED; электронно-лучевые люминофоры, люминесцентные зонды биологических макромолекул [6-10].

Среди широкого разнообразия классов люминофоров таких как неорганические пигменты [11], органические молекулы [12], квантовые точки [13-15], углеродные точки [16,17], перовскитные материалы [18], металлоорганические каркасные структуры [19,20], комплексы переходных металлов [21,22], лантаноидов [23] не существует материала, подходящего абсолютно для всех сфер применения. В связи с чем разработка новых люминесцентных соединений и материалов является актуальной, перспективной и интересной задачей современной науки.

В этой области соединения лантаноидов(III) являются одними из наиболее перспективными для широкого спектра практического применения благодаря уникальным люминесцентным характеристикам таким как: узкая полоса эмиссии, длительное время жизни люминесценции, большой Stokes сдвиг [24-28]. Трехвалентные ионы лантаноидов (Ln^{3+}) обладают интересными люминесцентными свойствами благодаря электронным переходам в $4f$ -слое, экранированном от внешних воздействий замкнутыми $5s$ - и $5p$ -орбиталями. Из-за этого соединения на их основе проявляют монохроматическое излучение с довольно большими временами жизни люминесценции. При этом варьируя ион лантаноида возможно целенаправленно изменять цвет излучения. При использовании нескольких ионов одновременно можно получить любой цвет люминесценции, в том числе и белый. Тем не менее, сами ионы лантаноидов(III) обладают, как правило, низкими коэффициентами экстинкции и при этом $f-f$ переходы запрещены по четности [25]. Для решения этих проблем на данные ионы координируются органические лиганды, с более высокими коэффициентами экстинкции. Механизм переноса энергии заключается в том, что органическая часть поглощает возбуждающий квант света, после чего передает энергию на эмиссионные уровни центрального металла, затем редкоземельный ион испускает характерный спектр люминесценции. Этот процесс известен как «эффект антенны» [29,30]. В связи с чем, исследование фотофизических процессов, протекающих при поглощении и испускании квантов света в координационных соединениях лантаноидов(III), является интересной и практически важной задачей в поскольку имеет потенциальное применение в разнообразных устройствах молекулярной электроники и фотоники [31-33].

Однако, одним из недостатков многих известных комплексов лантаноидов(III), является низкая фотостабильность и, как следствие, фотодеградация под действием длительного ультрафиолетового облучения. Это препятствует их широкому практическому применению в производствах высокотехнологических приборов и оборудования, в связи с чем получение новых стабильных материалов является актуальной задачей. В данном контексте перспективными материалами для получения светопреобразующих материалов являются анизометричные координационные соединения лантаноидов(III), устойчивых к УФ-фотолизу. Тем не менее, в настоящее время акцент исследований смещается от получения координационных производных лантаноидов(III) в область внедрения данных соединений в различные матрицы [34,35]. При этом введение комплексов лантаноидов(III) в полимерные матрицы нередко способствует не только увеличению их стабильности, но и механической прочности. В том числе, у многих люминофоров благодаря равномерному распределению люминофора в макромолекулярных цепях при увеличивается эффективность люминесценции [36]. В данном аспекте перспективными матрицами могут стать термопластичные полимеры, применяемые для 3D-печати, такие как ABS, PLA, PET и другие. В связи с вышесказанным в данной работе в качестве матрицы был выбран PLA (полилактид), являющийся не токсичным, биоразлагаемым, биосовместимым полимером. В качестве люминофора был использован анизометричный комплекс Eu(III) , обладающий высокой фотостабильностью. Полученные материалы в перспективе могут быть применены как модели последующей иммобилизации комплексов для внедрения в биологические организмы с целью диагностики раковых опухолей, термометрии *in vivo* и других приложений [38,39].

Экспериментальная часть

Для изучения элементного CHNO-анализа использовался изотопный масс-спектрометр Delta V Plus (Thermo Fisher Scientific, Германия). Определение содержания тяжелых элементов в соединениях проводился рентгенофлуоресцентный методом с помощью прибора Bruker M4 «Tornado». Поглощение растворов лигандов и соединения европия(III) были получены в растворе гексана с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л на сканирующем двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer LAMBDA 35. Люминесцентные свойства всех образцов были получены с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse Varian.

Пленки композиционных материалов на основе полимера PLA, допированного комплексом Eu(III) , получали методом напыления при вращении (*spin-coating*) осуществляли на приборе spincoater WS-650 Laurel. Для получения пленок на кварцевую пластину размером 25 x 25 мм наносили 0,3 мл раствора полилактида с комплексом Eu(III) необходимой концентрации в CH_2Cl_2 . После чего подложка

приводилась во вращение. Скорость вращения ротора составляла 1 000 об/мин. Далее полученную пленку выдерживали в вакууме 20 мбар при 50°C для удаления остаточного растворителя [40].

Лиганд 1-[4-(4-пропилциклогексил)фенил]декан-1,3-дион получали по модифицированным литературным методикам. [40,41]. Комплекс трис[1-[4-(4-пропилциклогексил)фенил]октан-1,3-дионо]-[1,10-фенантролин]европия был синтезирован по стандартному методу [43-48].

Трис[1-[4-(4-пропилциклогексил)фенил]декан-1,3-дионо]-[1,10-фенантролин]европия. Выход: 70% (0,101 г). $C_{87}H_{119}N_2O_6Eu$: Вычислено (%): С, 72,52; Н, 8,32; N, 1,94; O, 6,66; Eu, 10,55. Найдено (%): С, 71,97; Н, 8,65; N, 1,92; O, 6,87; Eu, 10,7. ESI-MS (m/z): 1464 (M + Na)⁺.

Квантовая эффективность люминесценции (ϕ^{Ln}) излучающего 5D_0 уровня иона Eu^{3+} можно рассчитать согласно уравнению (1) [49]:

$$\phi^{Ln} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} = \frac{A_{rad}}{A_{tot}} \quad (1)$$

где A_{rad} и A_{nrad} - излучательная и безызлучательная скорости соответственно.

A_{nrad} может включать в себя передачу обратной энергии лигандному окружению [50-52], тушение переноса электрона (в основном для Eu^{3+}) [53] и тушение матричными колебаниями (в основном O–H колебания) [54-56]. А также колебания в органических молекулах, имеющие важный вклад в A_{nrad} [57].

Безызлучательные процессы влияют на наблюдаемое время жизни люминесценции ($\tau_{obs} = (A_{rad} + A_{nrad})^{-1}$). В свою очередь, на излучательное время жизни эти процессы по определению не влияют ($\tau_{rad} = A_{rad}^{-1}$).

В связи с чем ϕ^{Ln} рассчитывали, используя наблюдаемое время жизни люминесценции τ_{obs} (уравнение (2)).

$$\phi^{Ln} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad (2)$$

Исходя из предположения, что и энергия перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, и сила его диполя постоянны, было получено уравнение (3), связывающее форму спектра излучения Eu^{3+} с его излучательным временем жизни (τ_{rad}).

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = A_{MD,0} \cdot n^3 \cdot \left(\frac{I_{tot}}{I_{MD}} \right) \quad (3)$$

где n - показатель преломления среды (растворителя), $A_{MD,0}$ - вероятность спонтанного излучения для перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ в вакууме, I_{tot}/I_{MD} - отношение полной площади скорректированного излучения Eu^{3+} спектра в область полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Исходя из теоретически рассчитанной силы диполя значение $A_{MD,0}$ составило $14,65 \text{ с}^{-1}$ [49].

Результаты и обсуждение

В работе была исследована возможность создания композиционных материалов на основе биоразлагаемого полимера - полилактида (PLA),

используемого в 3D-печати и анизометричного комплекса европия(III) (рис. 1,а). Синтезированный анизометричный комплекс европия(III) представляет собой аморфный порошок, который благодаря наличию длинных алкильных заместителей хорошо растворяется в органических растворителях и смешивается со многими полимерами. В спектрах поглощения синтезированного комплекса европия(III) присутствуют два пика с максимумами на длинах волн около 260 и 320 нм. Первый пик, по видимому, соответствует поглощению основания Льюиса, в свою очередь полоса на 320 нм отвечает переносу с β -дикетона (рис. 1, б). При сравнении спектров поглощения комплекса европия(III) и некоординированных лигандов можно заметить небольшой сдвиг полос (не более 20 нм), что может косвенно подтверждать комплексообразование в синтезированном соединении.

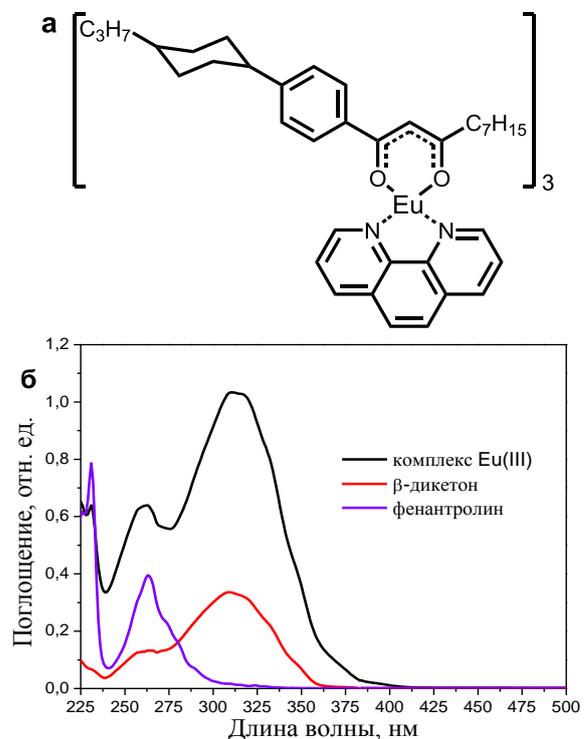


Рис. 1 – Структура анизометричного комплекса европия(III) (а) и спектры поглощения растворов органических лигандов и соединения $Eu(III)$ в гексане ($c = 1 \times 10^{-5}$ моль/л) (б)

Fig. 1 – Structure of anisometric europium(III) complex (a) and absorption spectra of solutions of organic ligands and $Eu(III)$ compound in hexane ($c = 1 \times 10^{-5}$ mol/l) (b)

Композиционные материалы на основе полимера полилактида, допированного комплексом европия(III), были получены методом напыления при вращении (*spin-coating*) с различным содержанием компонентов. Плёнки были прозрачными в всем видимой и ИК-диапазоне света (с пропусканием выше 90-95%) и обладали хорошим поглощением УФ-излучения.

Спектры возбуждения полученных плёнок (рис. 2) и поглощения раствора соединения европия(III)

(рис. 1, б) имеют схожие максимумы. Таким образом, можно сделать вывод, что в растворах и в плёнках реализуются схожие процессы. А также энергия, поглощенная комплексом европия(III), находящимся в матрице полимера полилактида, по-видимому, в большей степени расходуется на излучение света. В спектрах возбуждения полученных композитных пленок наблюдается широкая полоса с максимумом на длине волны 340 нм. Полученные композиционные материалы на основе полилактида и координационного соединения европия(III) при возбуждении УФ-светом на длине волны 340 нм показали характеристические полосы переходов иона Eu^{3+} (рис. 2) согласующимися с литературными данными [58]. Максимальная интенсивность излучения композиционных материалов наблюдается на длине волны 613 нм, что соответствует красной области видимого спектра. При этом в спектрах люминесценции полученных материалов не обнаружено фосфоресценции исходных органических лигандов, что, по-видимому, может свидетельствовать о хорошем переносе энергии с лигандов на излучающий ион европия(III).

В свою очередь, отношение интенсивностей электронно-дипольного перехода к магнитно-дипольному переходу ($I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$) в спектрах люминесценции соединений европия(III) является одной из характеристик эффективности переноса энергии с лигандов на излучающий ион металла [10]. Интенсивность магнитно-дипольного перехода ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) на длине волны 590 нм не зависит от координационного окружения. Электронно-дипольный переход ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), на длине волны 613 нм, напротив, является очень чувствительным к лигандному окружению иона европия(III). Для полученных пленок данное соотношение составило 14,3, что характерно для трис(β -дикетонных) комплексов европия(III) [10].

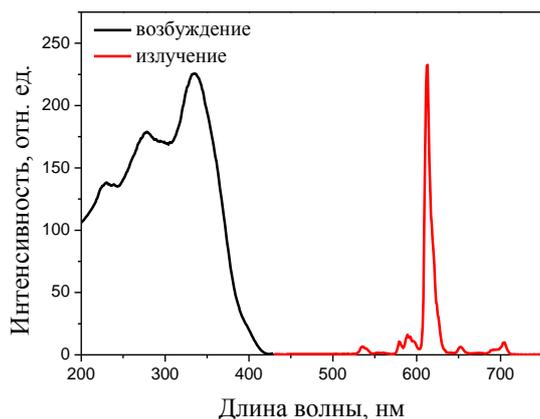


Рис. 2 – Спектры люминесценции композиционных плёнок на основе полилактида, допированных 5% масс. комплекса европия(III)

Fig. 2 – Luminescence spectra of poly(lactide)-based composite films doped with 5 wt% of europium(III) complex

При сравнении спектров излучения композиционных пленок с различной концентрацией люминофора было обнаружено, что при увеличении

содержания комплекса Eu(III) в материале, интенсивность его люминесценции увеличивается нелинейно и достигает максимума при 20% масс. (рис. 3, а). При дальнейшем увеличении концентрации люминофора начинают преобладать процессы концентрационного тушения люминесценции. В свою очередь, для аналогичных систем такое тушение наблюдается обычно при содержании люминофора до 3-10% [59,60]. Уникальность строения анизометричного комплекса европия(III), а именно наличие длинных алкильных заместителей в структуре комплекса, которые затрудняют агрегацию и кристаллизацию. Это позволяет шире варьировать содержание люминофора в полимерной матрице по сравнению с аналогами и добиться максимальной эффективности люминесценции при сравнительно большем содержании.

Зависимость времени жизни люминесценции от содержания комплекса европия(III) аналогично возрастает нелинейно при увеличении концентрации люминофора, как и зависимость интенсивности излучения, что согласуется с литературными данными (рис. 3, б) [9].

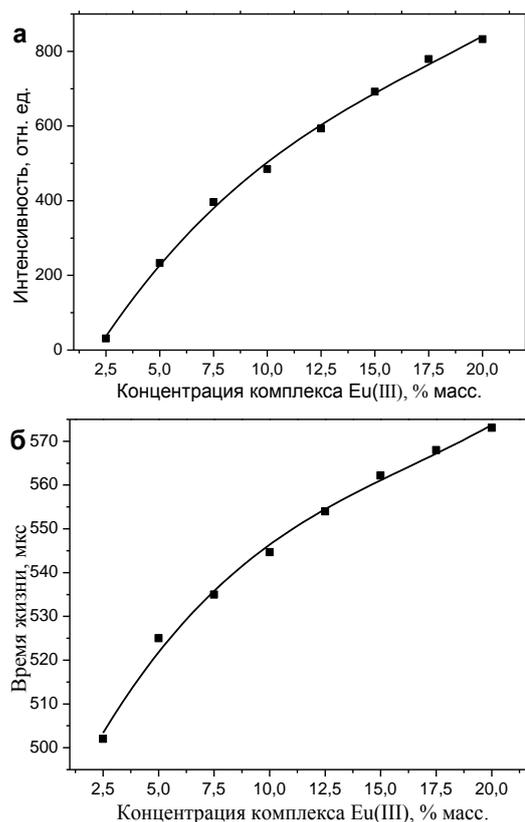


Рис. 3 – Концентрационная зависимость интенсивности (а) и времени жизни (б) люминесценции композитных плёнок полилактида, допированного комплексом Eu(III) при $\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 613$ нм

Fig. 3 – Concentration dependence of intensity (a) and lifetime (b) of luminescence of composite films of poly(lactide) doped with Eu(III) complex at $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm and $\lambda_{\text{em}} = 613$ nm

По данным спектров люминесценции была рассчитана квантовая эффективность люминесценции (ϕ^{Ln}) композитных плёнок на основе полилактида и комплекса европия(III) при возбуждении и излучении на длинах волн 340 нм и 613 нм соответственно (рис. 4).

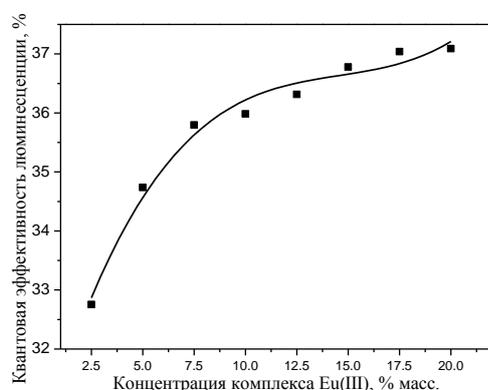


Рис. 4 — Концентрационная зависимость квантовой эффективности люминесценции ϕ^{Ln} композитных плёнок полилактида, допированных комплексом Eu(III) при $\lambda_{ex} = 340$ нм и $\lambda_{em} = 613$ нм

Fig. 4 – Concentration dependence of luminescence quantum efficiency ϕ^{Ln} of polylactide composite films doped with Eu(III) complex at $\lambda_{ex} = 340$ nm and $\lambda_{em} = 613$ nm

При сравнении люминесценции образцов, было обнаружено возрастание квантовой эффективности излучения композитной плёнки, содержащей 20% масс. комплекса европия(III), в 2,4 раза по сравнению с раствором комплекса Eu(III), ϕ^{Ln} которого составила 15,6%. По-видимому, это связано с уменьшением безызлучательной релаксации в полимерной матрице, вызванной колебательными модами молекул растворителя, и с увеличением доли излучательных процессов вследствие равномерного распределения комплекса Eu(III) в плёнке. В связи с этим концентрационное тушение люминесценции полученных материалов наблюдается при сравнительно больших значениях содержания люминофора.

Заключение

В работы были получены наноразмерные плёнки на основе термопластичного полимера полилактида и анизометричного комплекса европия(III) с различным содержанием компонентов. Обнаружено, что при увеличении содержания люминофора в спектрах люминесценции композиционных плёнок интенсивность не достигает своего максимума даже при 20% масс. Однако, для большинства аналогичных известных люминофоров концентрационное тушение обычно наблюдается до 5-10%. Благодаря особенностям строения анизометричного комплекса европия(III) возможно получение композиционных материалов с более равномерным распределением люминофора в

матрице полимера и меньшим влиянием процессов концентрационного тушения люминесценции, чем у известных аналогов. Внедрение комплекса европия(III) в матрицу полимера полилактида до 20% масс. позволило получить материалы с большей квантовой эффективностью люминесценции в 2,4 раза по сравнению с индивидуальным комплексом Eu(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №20-73-10091.

Литература

1. C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, *Advan. Funct. Mat.*, **13**, 7, 511-516 (2003).
2. H. Zhang, *Light: Sci. Appl.*, **11**, 1, 260 (2022);
3. J. M. Ha, S. H. Hur, A. Pathak, J. E. Jeong, H. Y. Woo, *NPG Asia Mater.*, **13**, 1, 53 (2021).
4. A. Kitai, *Luminescent materials and applications*. John Wiley & Sons, USA, 2008. 292 p.).
5. L. Basabe-Desmots, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 6, 993-1017 (2007).
6. I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan, D. Singh, *Ceram. Int.*, **47**(14), 19282-19303 (2021).
7. M. Z. Su, W. Zhao, *In Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2005, P. 500-529).
8. Z. Li, Z. R. Li, H. Meng, *Organic light-emitting materials and devices*. Taylor and Francis, London, 2006. 673 p.).
9. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **109**, 9, 4283-4374 (2009).
10. K. Binnemans, *In Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier, Amsterdam, 2005. P. 107-272, 35, 5).
11. A. N. Becidyan, *Color Res. Appl.*, **20**, 2, 124-130 (1995);
12. S. Mukherjee, P. Thilagar, *P. NATL. A. SCI., INDIA A*, **84**, 3, 131-149 (2014).
13. Z. Song, J. Zhao, Q. Liu, *Inorg. Chem. Front.*, **6**, 11, 2969-3011 (2019).
14. J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *TrAC, Trends in Anal. Chem.*, **25**, 3, 207-218 (2006).
15. К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов, *Вестник технологического университета*, **20**, 19, 15-17 (2017).
16. S.N. Baker, G.A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 38, 6726-6744 (2010).
17. M. Urbanski, J. Mirzaei, A. Sharma, D. Hofmann, H.S. Kitzrow, T. Hegmann, *Liq. Cryst.*, **43**, 2, 183-194 (2016).
18. К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов, *Вестник технологического университета*, **20**, 18, 9-11 (2017).
19. S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 16, 5415-5418 (2014).
20. Y. Cheng, S. J. Datta, S. Zhou, J. Jia, O. Shekhah, M. Eddaoudi, *Chem. Soc. Rev.*, **51**, 19, 8300-8350 (2022).
21. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.*, **112**, 2, 1126-1162 (2012).
22. Y. Zhang, S. Yuan, G. Day, X. Wang, X. Yang, H. C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, **354**, 28-45 (2018).
23. J. C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.*, **293**, 19-47 (2015).
24. Y. Yang, J. Li, X. Liu, S. Zhang, K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans, *ChemPhysChem* **9**, 4, 600-606 (2008).
25. S. Comby, J.-C.G. Bünzli, *In Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier, Amsterdam, 2007. P. 217-470, 37).
26. S. Moynihan, R. Van Deun, K. Binnemans, J. Krueger, G. von Papen, A. Kewell, G. Crean, G. Redmond, *Opt. Mater.*, **29**, 12, 1798-1808 (2007).
27. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, **22**, 2229-2241 (2007).
28. A. Døssing, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **8**, 1425-1434 (2005).

29. S.V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1, 189–227 (2010).
30. К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов, *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, **16**, 2, 80-89 (2016).
31. K.R. McIntosh, G. Lau, J.N. Cotsell, K. Hanton, D.L. Bätzner, F. Bettiol, B.S. Richards, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **17**, 3, 191-197 (2009).
32. R. Reisfeld, *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 345-350 (1987);
33. R.W. Olson, R.F. Loring, M.D. Fayer, *Appl. Opt.*, **20**, 17, 2934-2940 (1981).
34. P. Lenaerts, A. Storms, J. Mullens, J. D'Haen, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Mater.*, **17**, 20, 5194–5201 (2005).
35. H.R. Li, J. Lin, H.J. Zhang, H.C. Li, L.S. Fu, Q.G. Meng, *Chem. Commun.*, **13**, 1212–1213 (2001).
36. Y. Li, Y. Bian, M. Yan, P.S. Thapaliya, D. Johns, X. Yan, D. Galipeau, J. Jiang, *J. Mater. Chem.*, **21**, 30, 11131–11141 (2011).
37. А.А. Князев, Е.Ю. Молостова, Д.В. Лапаев, А.С. Крупин, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 7, 97-99 (2012).
38. M. Wan, X. Jiang, J. Nie, Q. Cao, W. Zheng, X. Dong, W. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 18, 48644. (2020).
39. G. Giammona, E. F. Craparo, *Molecules*, **23**, 4, 980 (2018).
40. А. Кныазев, А. Крупин, А. Губаидуллин, Y. Galyametdinov, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **75**, 4, 570-577 (2019).
41. А.А. Кныазев, V.I. Dzhabarov, D.V. Lapaev, V.S. Lobkov, W. Haase, Y.G. Galyametdinov, *Russ. J. Gen. Chem.*, **80**, 4, 756–760 (2010).
42. А.А. Кныазев, М.Е. Карякин, В. Heinrich, B. Donnio, Y.G. Galyametdinov, *Dye. Pigment.*, **187**, 109050 (2021).
43. D.V. Lapaev, V.G. Nikiforov, V.S. Lobkov, А.А. Кныазев, R.M. Ziyatdinova, Y.G. Galyametdinov, *J. Mater. Chem.*, **8**, 6273–6280 (2020).
44. А. С. Крупин, Р. Д. Шамсутдинова, Е. Ю. Молостова, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 5, 56-58 (2013).
45. А. П. Ковшик, Е. С. Крайнюков, С. А. Ковшик, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов, Е. И. Рюмцев, *Оптика и спектроскопия*, **116**, 1, 61-61 (2014).
46. А. С. Крупин, Е. Ю. Молостова, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 13, 28-30 (2012).
47. А. А. Князев, М. Е. Карякин, А. С. Крупин, Ю. Г. Галяметдинов, *ЖОХ*, **85**, 12, 2077-2084 (2015).
48. А.А. Кныазев, М.Е. Карякин, А.С. Крупин, Y.G. Galyametdinov, *Dye. Pigment.*, **201**, 110233 (2022).
49. M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1542–1548 (2002).
50. M.L. Bhaumik, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3711–3715 (1964).
51. N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, R. Ungaro, A. Casnati, R. Ziessel, G. Ulrich, Z. Asfari, J.M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **67**, 135–140 (1995).
52. L. Prodi, M. Maestri, V. Balzani, J.M. Lehn, C. Roth, *Chem. Phys. Lett.*, **180**, 45–50 (1991).
53. N. Sabbatini, S. Perathoner, G. Lattanzi, S. Dellonte, V. Balzani, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6136–6139 (1987).
54. J.L. Keopp, M.W. Windsor, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1599–1608 (1965).
55. W.H. William De, D.R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 334–340 (1979).
56. W. De Horrocks, D.R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 384–392 (1981).
57. A. Beeby, I.M. Clarkson, R.S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A.S. De Sousa, J.A.G. Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1999**, 493–503 (1999).
58. E.G. Moore, A.P.S. Samuel, K.N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 4, 542–552 (2009).
59. R. Puthiyottill, S. Varghese, U. G. Gopalakrishnanpanicker, J. T. Guthrie, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **53**, 11, 1111-1118 (2014).
60. H. G. Liu, S. Park, K. Jang, X.-S. Feng, C. Kim, H.-J. Seo, Y.-I. Lee, *J. Lumin.*, **106**, 1, 47-55 (2004).

References

- 1.C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, *Advan. Funct. Mat.*, **13**, 7, 511-516 (2003).
- 2.H. Zhang, *Light: Sci. Appl.*, **11**, 1, 260 (2022).
- 3.J. M. Ha, S. H. Hur, A. Pathak, J. E. Jeong, H. Y. Woo, *NPG Asia Mater.*, **13**, 1, 53 (2021).
- 4.A. Kitai, *Luminescent materials and applications*. John Wiley & Sons, USA, 2008. 292 p.).
- 5.L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 6, 993-1017 (2007).
- 6.I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan, D. Singh, *Ceram. Int.*, **47**(14), 19282-19303 (2021).
- 7.M. Z. Su, W. Zhao, *In Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2005, P. 500-529).
- 8.Z. Li, Z. R. Li, H. Meng, *Organic light-emitting materials and devices*. Taylor and Francis, London, 2006. 673 p.).
- 9.K. Binnemans, *Chem. Rev.* **109**, 9, 4283-4374 (2009).
10. K. Binnemans, *In Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier, Amsterdam, 2005. P. 107-272, 35, 5).
11. A. N. Becidyan, *Color Res. Appl.*, **20**, 2, 124-130 (1995).
12. S. Mukherjee, P. Thilagar, *P. NATL. A. SCI., INDIA A*, **84**, 3, 131-149 (2014).
13. Z. Song, J. Zhao, Q. Liu, *Inorg. Chem. Front.*, **6**, 11, 2969-3011 (2019).
14. J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *TrAC, Trends in Anal. Chem.*, **25**, 3, 207-218 (2006).
15. K. A. Romanova, Y. G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **20**, 19, 15-17 (2017).
16. S.N. Baker, G.A. Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 38, 6726-6744 (2010).
17. M. Urbanski, J. Mirzaei, A. Sharma, D. Hofmann, H.S. Kitzerow, T. Hegmann, *Liq. Cryst.*, **43**, 2, 183-194 (2016).
18. K. A. Romanova, Y. G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **20**, 18, 9-11 (2017).
19. S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 16, 5415-5418 (2014).
20. Y. Cheng, S. J. Datta, S. Zhou, J. Jia, O. Shekhah, M. Eddaoudi, *Chem. Soc. Rev.*, **51**, 19, 8300-8350 (2022).
21. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.*, **112**, 2, 1126-1162 (2012).
22. Y. Zhang, S. Yuan, G. Day, X. Wang, X. Yang, H. C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, **354**, 28-45 (2018).
23. J. C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.* **293**, 19-47 (2015).
24. Y. Yang, J. Li, X. Liu, S. Zhang, K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans, *ChemPhysChem* **9**, 4, 600-606 (2008).
25. S. Comby, J.-C.G. Bünzli, *In Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier, Amsterdam, 2007. P. 217-470, 37).
26. S. Moynihan, R. Van Deun, K. Binnemans, J. Krueger, G. von Papen, A. Kewell, G. Crean, G. Redmond, *Opt. Mater.*, **29**, 12, 1798-1808 (2007).
27. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, **22**, 2229-2241 (2007).
28. A. Døssing, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **8**, 1425-1434 (2005).
29. S.V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1, 189-227 (2010).
30. K.A. Romanova, Y.G. Galyametdinov, *Liquid crystals and their practical use*, **16**, 2, 80-89 (2016).

31. K.R. McIntosh, G. Lau, J.N. Cotsell, K. Hanton, D.L. Bätzner, F. Bettiol, B.S. Richards, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **17**, 3, 191-197 (2009).
32. R. Reisfeld, *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 345-350 (1987).
33. R.W. Olson, R.F. Loring, M.D. Fayer, *Appl. Opt.*, **20**, 17, 2934-2940 (1981).
34. P. Lenaerts, A. Storms, J. Mullens, J. D'Haen, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Mater.* **17**, 20, 5194-5201 (2005).
35. H.R. Li, J. Lin, H.J. Zhang, H.C. Li, L.S. Fu, Q.G. Meng, *Chem. Commun.*, **13**, 1212-1213 (2001).
36. Y. Li, Y. Bian, M. Yan, P.S. Thapaliya, D. Johns, X. Yan, D. Galipeau, J. Jiang, *J. Mater. Chem.* **21**, 30, 11131-11141 (2011).
37. A.A. Knyazev, E.Y. Molostova, D.V. Lapaev, A.S. Krupin, V.S. Lobkov, Y.G. Galyametdinov *Herald of Kazan Technological University*, **15**, 7, 97-99 (2012).
38. M. Wan, X. Jiang, J. Nie, Q. Cao, W. Zheng, X. Dong, W. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.* **137**, 18, 48644. (2020).
39. G. Giammona, E. F. Craparo, *Molecules*, **23**, 4, 980 (2018).
40. A. Knyazev, A. Krupin, A. Gubaidullin, Y. Galyametdinov, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **75**, 4, 570-577 (2019).
41. A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov, D.V. Lapaev, V.S. Lobkov, W. Haase, Y.G. Galyametdinov, *Russ. J. Gen. Chem.*, **80**, 4, 756-760 (2010).
42. A.A. Knyazev, M.E. Karyakin, B. Heinrich, B. Donnio, Y.G. Galyametdinov, *Dye. Pigment.*, **187**, 109050 (2021).
43. D.V. Lapaev, V.G. Nikiforov, V.S. Lobkov, A.A. Knyazev, R.M. Ziyatdinova, Y.G. Galyametdinov, *J. Mater. Chem.*, **8**, 6273-6280 (2020).
44. A. S. Krupin, R. D. Shamsutdinova, E. Y. Molostova, A. A. Knyazev, Y. G. Galyametdinov, *Herald of Kazan Technological University*, **16**, 5, 56-58 (2013).
45. A. P. Kovshik, E. S. Krainyukov, S. A. Kovshik, A. A. Knyazev, Y. G. Galyametdinov, E. I. Ryumtsev, *Optics and Spectroscopy*, **116**, 1, 61-61 (2014).
46. A. C. Krupin, E. Y. Molostova, A. A. Knyazev, Y. G. Galyametdinov, *Herald of Kazan Technological University*, **15**, 13, 28-30 (2012).
47. A. A. Knyazev, M. E. Karyakin, A. S. Krupin, Y. G. Galyametdinov, *ZhOH*, **85**, 12, 2077-2084 (2015).
48. A.A. Knyazev, M.E. Karyakin, A.S. Krupin, Y.G. Galyametdinov, *Dye. Pigment.*, **201**, 110233 (2022).
49. M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1542-1548 (2002).
50. M.L. Bhaumik, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3711-3715 (1964).
51. N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, R. Ungaro, A. Casnati, R. Ziessel, G. Ulrich, Z. Asfari, J.M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **67**, 135-140 (1995).
52. L. Prodi, M. Maestri, V. Balzani, J.M. Lehn, C. Roth, *Chem. Phys. Lett.*, **180**, 45-50 (1991).
53. N. Sabbatini, S. Perathoner, G. Lattanzi, S. Dellonte, V. Balzani, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6136-6139 (1987).
54. J.L. Keopp, M.W. Windsor, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1599-1608 (1965).
55. W.H. William De, D.R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 334-340 (1979).
56. W. De Horrocks, D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 384-392 (1981).
57. A. Beeby, I.M. Clarkson, R.S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A.S. De Sousa, J.A.G. Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1999**, 493-503 (1999).
58. E.G. Moore, A.P.S. Samuel, K.N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 4, 542-552 (2009).
59. R. Puthiyottil, S. Varghese, U. G. Gopalakrishnanpanicker, J. T. Guthrie, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **53**, 11, 1111-1118 (2014).
60. H. G. Liu, S. Park, K. Jang, X.-S. Feng, C. Kim, H.-J. Seo, Y.-I. Lee, *J. Lumin.*, **106**, 1, 47-55 (2004).

© **А. С. Крупин** – к.х.н., доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, krupin_91@mail.ru; **И. Н. Ахметшина** – магистрант каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, salakhova_ilzira@mail.ru; **Е. Ю. Молостова** – к.х.н., доц. каф. технологии косметических средств КНИТУ, molostova86@gmail.com, **А. П. Ковшик** – д.ф.-м.н., проф. кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров СПбГУ, **А. А. Князев** – д-р хим. наук, зав. каф. технологии косметических средств КНИТУ, knjazev2001@mail.ru, **Ю. Г. Галяметдинов** – д-р хим. наук, зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.

© **А. С. Крупин** – PhD (Chemical Sci.), Assistant Professor of the department of Physical and Colloid Chemistry (PCCh) of Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, krupin_91@mail.ru; **И. Н. Ахметшина** – Master-student, the PCCh department, KNRTU, salakhova_ilzira@mail.ru; **Е. Ю. Молостова** – PhD (Chemical Sci.), Assistant Professor, Department of Cosmetics Technology (CT), KNRTU, molostova86@gmail.com, **А. П. Ковшик** – Doctor of Sciences (Physical and Mathematical Sci.), Professor of the Department of Molecular Biophysics and Polymer Physics, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; **А. А. Князев** – Head of the CT department, KNRTU, knjazev2001@mail.ru; **Ю. Г. Галяметдинов** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Head of the PCCh department, KNRTU, yugal2002@mail.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 678

DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_11_29

**Х. С. Абзальдинов, Ш. А. Кадилова, М. А. Махкамов, Д. А. Гафурова,
Ю. А. Тунакова, Х. М. Ярошевская, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов**

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ
ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ**

Ключевые слова: экстракция, аналит, адсорбция, твердофазная экстракция, полимерные сорбенты, молекулярно-импринтированные полимеры.

В последние годы значительные усилия исследователей были направлены на разработку и характеристику новых, усовершенствованных сорбционных материалов для улучшения селективности или специфичности по отношению к целевым анализам. Сорбенты для твердофазной экстракции можно разделить на три группы: неорганические оксиды, низкоспецифичные сорбенты и сорбенты, специфичные для соединений и классов, к которым относятся полимерные сорбенты. Для проблем, связанных с изоляцией высокополярных макромолекул из водных образцов, где для большинства обычных неселективных сорбентов коэффициенты распределения либо не способствуют переносу целевых соединений в слой сорбента, либо происходит необратимая сорбция, а также для сложных образцов, содержащих большие количества извлекаемых соединений, использование полимерных сорбентов может быть чрезвычайно эффективным. Исходя из вышеизложенного существует значительный интерес к новым материалам для твердофазной экстракции на основе полимеров и композитов на их основе с высокой селективностью или даже специфичностью по отношению к широкому спектру соединений - от чрезвычайно полярных до гидрофобных. Настоящий обзор посвящен анализу современных тенденций в области разработки и применения полимерных сорбентов. Отмечено, что преимущественными сегментами их использования являются адсорбция органических соединений, в том числе для медицинских целей, а также концентрирование и отделение металлов и газов. Анализ многочисленных литературных источников показал, что для адсорбции органических веществ широко и успешно применяются молекулярно-импринтированные полимеры на основе акриловых соединений и их сополимеров, полиимиды и полианилин. Кроме того, перспективным направлением является применение полисилоксанов и других эластомерных композиций вследствие из развитой пористой структуры. Для адсорбции металлов наибольшее применение нашли также полимеры с импринтированными шаблонами различных молекул, полиакрилаты, полиимины, а также различные соединения на основе каучуков. В ходе анализа литературы, посвященной полимерным сорбентам, используемым для адсорбции газов, сделать однозначный вывод о предпочтениях исследователей не представляется возможным, так как их внимание сосредоточено на широком спектре химических соединений.

**Kh. S. Abzaldinov, Sh. A. Kadirova, M. A. Makhkamov, D. A. Gafurova,
Yu. A. Tunakova, Kh. M. Yaroshevskaya, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov**

MODERN TRENDS IN THE DEVELOPMENT AND APPLICATION OF POLYMER SORBENTS

Keywords: extraction, analyte, adsorption, solid-phase extraction, polymer sorbents, molecularly imprinted polymers.

In recent years, significant research efforts have been directed to the development and characterization of new, improved sorption materials to improve selectivity or specificity for target analytes. Sorbents for solid-phase extraction can be divided into three groups: inorganic oxides, low-specificity sorbents, and sorbents specific for compounds and classes, which include polymeric sorbents. For problems associated with the isolation of highly polar macromolecules from aqueous samples, where for most conventional non-selective sorbents the partition coefficients either do not facilitate the transfer of target compounds into the sorbent layer or irreversible sorption occurs, as well as for complex samples containing large amounts of extractable compounds, the use of polymeric sorbents can be extremely effective. Based on the above, there is considerable interest in new materials for solid-phase extraction based on polymers and polymer-based composites with high selectivity or even specificity for a wide range of compounds - from extremely polar to hydrophobic. This review is devoted to the analysis of modern trends in the development and application of polymer sorbents. It is noted that the predominant segments of their use are the adsorption of organic compounds, including for medical purposes, as well as the concentration and separation of metals and gases. Analysis of numerous literary sources showed that molecularly imprinted polymers based on acrylic compounds and their copolymers, polyimides and polyaniline are widely and successfully used for the adsorption of organic substances. In addition, a promising direction is the use of polysiloxanes and other elastomeric compositions due to their developed porous structure. For the adsorption of metals, polymers with imprinted templates of various molecules, polyacrylates, polyimines, as well as various compounds based on rubbers have also found the greatest application. During the analysis of the literature devoted to polymer sorbents used for gas adsorption, it is not possible to make an unambiguous conclusion about the preferences of researchers, since their attention is focused on a wide range of chemical compounds.

Введение

Современные тенденции в области экстракции химических соединений открывают широкие пер-

спективы для усовершенствования и разработки новых методов извлечения веществ, а также синтеза новых классов сорбентов для различных целей.

На сегодняшний день доступно несколько методов экстракции, начиная от классической традиционной экстракции жидкость-жидкость (ЖЖЭ) и экстракции жидкость-твердое тело (экстракция Сокслета), до более современных методов, основанных на подходах микроэкстракции. Однако с конца двадцатого века, безусловно, самым популярным методом аналитической экстракции является твердофазная экстракция (ТФЭ) [1-3]. Основы ТФЭ, включая различные доступные форматы, аспекты разработки метода и его применимости, были исчерпывающе обобщены и рассмотрены в литературе [1].

Кроме того, значительные усилия были направлены на разработку и характеристику новых, усовершенствованных сорбционных материалов для улучшения селективности или специфичности по отношению к целевым анализам, более высокую сорбционную емкость, чувствительность и обнаруживаемость и улучшенную химическую или физико-механическую стабильность. Конечно, невозможно сосредоточиться одновременно на достижении всех этих целей, и среди них можно различить некоторые четкие тенденции. Согласно Пулу [4], сорбенты для ТФЭ можно разделить на три группы: неорганические оксиды, низкоспецифичные сорбенты и сорбенты, специфичные для соединений и классов. Перспективными материалами в первом классе являются адсорбционные неорганические оксиды (например, кремний, оксид алюминия и флорисил (силикат магния)), очевидно ограниченные в применении их природой и взаимодействиями аналит-адсорбент. Неспецифические сорбенты (часто используемые в качестве сред для ТФЭ) включают поверхностно-модифицированные силикагели. Неспецифические сорбенты (по отдельности наиболее часто используемые в качестве сред для ТФЭ) охватывают поверхностно-модифицированные кремнеземы и пористые полимеры (например, смолы полистирол-дивинилбензола и материалы на основе углерода). Среди них поверхностно-модифицированные кремнеземы имеют более широкий спектр применения, но имеют ряд ограничений, обусловленных их свойствами, включая ограниченную стабильность при воздействии на водные образцы с низким или высоким рН. Кроме того, для проблем, связанных с изоляцией высокополярных макромолекул из водных образцов, где для большинства обычных неселективных сорбентов коэффициенты распределения либо не способствуют переносу целевых соединений в слой сорбента, либо происходит необратимая сорбция, а также для сложных образцов, содержащих большие количества извлекаемых соединений, использование полимерных сорбентов может быть чрезвычайно эффективным.

Исходя из вышеизложенного существует значительный интерес к новым материалам для ТФЭ на основе полимеров и композитов на их основе с высокой селективностью или даже специфичностью по отношению к широкому спектру соединений - от чрезвычайно полярных до гидрофобных.

Кроме того, актуальной задачей является обзор новых полимерных материалов, используемых в

качестве сорбентов, применяемых для концентрирования органических веществ, металлов и газов.

Полимерные сорбенты для адсорбции органических веществ

На сегодняшний день широкое применение в качестве полимерных сорбентов для адсорбции органических веществ находят молекулярно-импринтированные полимеры, полиимиды, полианилин и эластомерные композиции.

Использование молекулярно-импринтированного полимера (МИП) в качестве селективного сорбента для ТФЭ было впервые предложено в 1994 году Селлергреном [5], который получил селективный для пентамидаина полимер на основе полиакрилата, используя метакриловую кислоту в качестве функционального мономера и этиленгликольдиметакрилат для сополимеризации с аддуктом шаблона. Полученный МИП оказался селективным по отношению к пентамидину и использовался для экстракции этого аналита из воды и мочи. С тех пор МИП на основе акрилатов стали активно использоваться в качестве селективных/специфических сорбентов для ТФЭ.

В исследовании [6] синтезирован магнитный молекулярно-импринтированный полимер (ММИП) на основе $Fe_3O_4@SiO_2@CdTe$ ($CdTe@MМИП$) с использованием трихлорфена в качестве шаблонной молекулы, метакриловой кислоты (МАК) в качестве функционального мономера и этиленгликольдиметакрилата (ЭДМА) в качестве сшивающего агента. Полученный ММИП был охарактеризован, и результаты показали, что он демонстрирует хорошую распознавательную и селективную способность с более быстрой кинетикой адсорбции трихлорфена. Анализ Скэтчарда показал, что связывающие позиции в $CdTe@MМИП$ имели две отдельные группы - с высоким и низким сродством. Насыщенная адсорбционная емкость (Q_{max1}) составила 63,2 мг/г из-за связывающих участков с низким сродством. Другая насыщенная адсорбционная емкость (Q_{max2}) составила 71,4 мг/г из-за позиций с высоким сродством. Используя его в качестве сорбента, разработан метод молекулярно-импринтированной магнитной твердофазной экстракции в сочетании с капиллярным электрофорезом (МИМТЭ-КЭ) для селективной экстракции, магнитного разделения и быстрого определения следов трихлорфена в образцах овощей. В оптимальных условиях была достигнута значительная чувствительность при LOD 30 мкг/кг ($S/N=3$) для разработанного метода. Относительное стандартное отклонение для пяти повторных экстракций стандартного раствора трихлорфена 0,05 мг/л составило 4,2 %. Для оценки точности этого метода образцы огурцов и цветной капусты, в которые был добавлен трихлорфон, были извлечены и проанализированы с хорошими показателями в диапазоне от 78,7 % до 96,6 %. Кроме того, метод применен для количественного обнаружения остатков трихлорфена в образцах рапса, и результаты хорошо коррелировали с данными, полученными с помощью метода газовой хроматографии.

Высокоселективный молекулярно-импринтированный полимерный сорбент синтезирован и использован для одновременного определения шести остатков сульфаниламидных антибиотиков (сульфаниламид, сульфациетамид, сульфадиазин, сульфатиазол, сульфаметазин и сульфаметизол) в образцах молока [7]. Многоаналитные импринтированные частицы использовались в качестве сорбента в твердофазной экстракции. Сульфаниламиды разделялись на высокоэффективной жидкостной хроматографической колонке (Merck-Lichrospher RP18e, 5 мкм 250×4 мм) и далее идентифицировались с количественным определением диодной матрицей. Несколько параметров, включая требуемую загрузку молекулярно-импринтированного полимерного сорбента, массу молока, объем и тип элюирующего растворителя, а также время абсорбции и элюирования, исследованы для получения оптимальных экспериментальных условий. Для сравнения неимпринтированный полимер применялся в оптимальных условиях. Исследование валидации в соответствии с Решением Европейского Союза 2002/657/ЕС было основано на исследовании линейности, селективности, стабильности, пределов обнаружения и количественного определения, предела принятия решения, способности обнаружения, правильности, точности и прочности в соответствии с подходом Юдена. Значения предела принятия решения и способности обнаружения в молоке увеличились от 101,9 до 113,5 мкг/кг и от 114,4 до 135,4 мкг/кг соответственно в зависимости от целевого сульфаниламидного препарата. Наконец, оптимизированный протокол был успешно применен к коммерческим образцам молока и грудному молоку человека.

В работе [8] для экстракции и анализа ацесульфамата - антропогенного маркера качества воды синтезирован ионообменный молекулярно импринтированный полимер (МИП). Импринтинг ацесульфамата использовался в качестве примера для демонстрации преимуществ наноразмерных, набухающих сорбентов экстракции МИП, интегрированных в концепцию мониторинга качества воды. По сравнению со стандартным SPE-картриджем объемом 8 мл формат бумажного диска МИП диаметром 47 мм позволил обеспечить высокую скорость потока образца до 30 мл мин⁻¹ без потери эффективности экстракции, извлечение объемов образца до 500 мл за гораздо более короткое время, повторное использование дисков (в три раза больше, чем картриджа SPE) благодаря высокой надежности и эффективной последующей очистке, а также сокращение времени отбора проб со 100 минут (при использовании стандартного формата SPE) до примерно 2 минут с бумажным диском МИП для образца воды объемом 50 мл. Оценены и оптимизированы различные параметры, такие как соотношение целлюлозное волокно/полимер, объем образца, скорость потока образца, промывка и условия элюирования. При использовании разработанной методики экстракции с высокоэффективной жидкостной хроматографией–тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ–МС–МС) установлен новый протокол, обеспечивающий пределы обнаружения и количественного определения 0,015 мкг л⁻¹ и 0,05 мкг л⁻¹ соот-

ветственно. Разработанные бумажные диски использовались в полевых условиях для селективной экстракции целевых соединений и переносились в лабораторию для дальнейшего анализа.

Молекулярно-импринтированные полимерные нановолокна (МИП-НВ) получены для адсорбции бисфенола А (БФА) в воде с использованием золь-гель процесса и техники электропрядения [9]. Исследовано влияние ряда параметров синтеза на эффективность адсорбции. Успешное удаление БФА из МИП-НВ было изучено с помощью УФ-спектроскопии. Подготовленные МИП-НВ охарактеризованы с помощью метода инфракрасной Фурье-спектроскопии, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа. Результаты показали, что требуемое молярное соотношение 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) к БФА составляло 15:1, что указывает на хорошие показатели в тесте на повторное связывание. Аналогично, молярное соотношение АПТЭС:кислота:вода составляло 1:2:9. Раствор нейлона-6 с концентрацией 12 % масс. показал максимальную адсорбционную способность для БФА вследствие уменьшения диаметра нановолокна и увеличения доступных участков. Кроме того, максимальная адсорбционная способность БФА была достигнута при pH 7. Что касается связывания БФА на МИП-НВ, то экспериментальные показатели хорошо совпали с данными кинетики псевдвторого порядка и моделью изотермы SIPS. Насыщенная связывающая способность для МИП-НВ составила 115,1 мг/г, что было более чем в два раза выше, чем для неимпринтированных полимерных нановолокон (46,82 мг/г). Результаты, полученные в исследовании, подтвердили, что полученные МИП-НВ показали значительную связывающую способность для БФА по сравнению с аналогичными соединениями, такими как фенол, нафтол и нафтол AS в водном растворе. Связывающая способность МИП-НВ оставалась практически постоянной после пяти циклов повторного использования. Анализ промышленных образцов показал, что разработанный материал можно использовать в качестве эффективного сорбента для извлечения БФА из образцов воды.

В работе [10] представлен синтез и характеристика полимерных матриц для молекулярного распознавания пестицидов. Для их получения использовались метакриловая кислота в качестве функционального мономера и диметакрилат этиленгликоля в качестве сшивающего агента. В качестве шаблонных молекул использовались диазинон и бифентрин. Синтезы проводились в присутствии различных порогенов. Химическая структура изучалась с помощью ИК-Фурье-спектроскопии с НПВО, элементного анализа и алкациметрического титрования, морфология - с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц и формы на основе анализа изображений, а пористая структура - методом адсорбции/десорбции азота. Для изучения селективности сорбента по отношению к шаблонной молекуле определялись объемы проскока и кинетика сорбции для молекулярно-импринтированных полимеров и их неимпринтирован-

ных аналогов. Размеры частиц исследуемых сорбентов (выраженные как диаметр СЕ) находились в диапазоне от 40 до 44 мкм (за исключением сорбента, полученного в присутствии гексана). Химический состав всех полученных сорбентов был близок к теоретическому (60,13 % С, 7,11 % Н, 32,77 % О). Значения удельной поверхности сорбентов находились в диапазоне от 2 до 338 м²/г.

Поверхность магнитного гиперразветвленного полиамидамина модифицирована перфтороктановой кислотой путем конденсации кислотного амина [11]. Морфология и химический состав полученного соединения охарактеризованы с помощью ПЭМ, ИКС с преобразованием Фурье, определения дзета-потенциала, анализа размера частиц, измерения Брунауэра-Эммета-Теллера и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Модифицированный перфтороктановой кислотой магнитный гиперразветвленный полиамидамин был применен в магнитной твердофазной экстракции для разделения и обогащения четырех фторсодержащих пестицидов (индосакарб, метафлумизон, цифлумефен и цигалотрин). Метод магнитной твердофазной экстракции на основе полученного авторами продукта имеет низкие пределы обнаружения метода (0,30-0,49 мкг/л), удовлетворительный коэффициент определения (0,9995-0,9999), широкие линейные диапазоны (2,5-250 мкг/л) и хорошую повторяемость (внутридневной - 2,6-4,7 %; междневной - 1,1-7,9 %). Коэффициенты обогащения и эффективности экстракции варьировались от 55 до 76 и от 69 до 96 % соответственно. Воспроизводимость от сорбента к сорбенту находилась в диапазоне 3,2-7,6 %, что указывает на надежность синтеза продукта. Для обнаружения реальных образцов воды относительные извлечения находились в диапазоне от 80,1 до 114,4 % с относительными стандартными отклонениями менее 9,6 %. Результаты расчетов квантово-химическими методами показали, что после модификации перфтороктановой кислоты взаимодействие сорбента с четырьмя фторсодержащими пестицидами усилилось.

Магнитный гиперразветвленный полиамидамин был карбоксилирован с использованием янтарного ангидрида и далее модифицирован 1-октил-3-метилимидазол гексафторфосфатом [12]. Морфология и химический состав полученного материала были охарактеризованы с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, ИК Фурье-спектроскопии, измерения Брунауэра-Эммета-Теллера, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и т.д. Модифицированный полиамидамин использовался в качестве сорбента в магнитной твердофазной экстракции для разделения и обогащения пяти пиретроидных инсектицидов из чайного настоя. Предложенный в статье метод магнитной твердофазной экстракции имеет низкие пределы обнаружения метода (0,53-0,71 нг/мл), приемлемый коэффициент определения (0,9992-0,9998), широкие линейные диапазоны (2,5-500,0 нг/мл) и хорошую повторяемость (внутридневной: 1,2-6,3 %; междневной: 1,6-5,4 %). При обнаружении пяти пиретроидных инсектицидов в чайном настое относительные извлечения находи-

лись в диапазоне от 87,7 до 114,7 % с удовлетворительными относительными стандартными отклонениями (0,2-7,4 %). С помощью квантово-химических расчетов определена энергия взаимодействия между сорбентом и инсектицидами, что доказало необходимость модификации гексафторфосфата 1-октил-3-метилимидазола.

В работе [13] описывается синтез и применение полимерных ионных жидких сорбционных покрытий с никелевыми металлческими центрами для извлечения летучих и полунлетучих аминов из образцов воды с использованием твердофазной микроэкстракции в парофазном пространстве. Исследуемые полимерные ионные жидкие сорбционные покрытия состояли из двух ионных жидких мономеров: тетра(3-винилимидазолий) никель бис(трифторметил)сульфонил] имида $[\text{Ni}^{2+}(\text{VIM})_4] 2[\text{NTf}_2^-]$ и 1-винил-3-гексилимидазолия $[\text{HVIM}^+][\text{NTf}_2^-]$, а также ионного жидкого сшивающего агента - (1,12-ди(3-винилимидазолий)додекана $[(\text{VIM})_2\text{C}_{12}^{2+}] 2[\text{NTf}_2^-]$). На основе исходных компонентов приготовлены три различных типа покрытий: PIL 1 - на основе чистого мономера $[\text{Ni}^{2+}(\text{VIM})_4] 2[\text{NTf}_2^-]$, PIL 2, состоящий из мономера $[\text{Ni}^{2+}(\text{VIM})_4] 2[\text{NTf}_2^-]$ с добавлением сшивающего агента, и PIL 3, состоящий из мономера $[\text{HVIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ и сшивающего агента. Аналитические характеристики приготовленных сорбционных покрытий с использованием твердофазной микроэкстракционной газовой хроматографии с масс-спектрометрией сравнивали с коммерческими покрытиями из полидиметилсилоксана и полиакрилата. Сорбционное покрытие PIL 2 обладало самыми высокими коэффициентами обогащения в диапазоне от 5500 до более 160000 для целевых аналитов. Разработанный метод применен для анализа реальных образцов (концентрация аминов составляла 200 мкг/л), что позволило получить относительные значения извлечения в диапазоне 90,9-120,0 % (PIL 1) и 83,0-122,7% (PIL 2) из водопроводной и 84,8-112,4 % (PIL 1) и 79,2-119,3 % (PIL 2) из озерной воды.

В работе [14] синтезированы магнитные полиимидные наночастицы поли4,4'-оксифенилен-пиромеллитимида для твердофазной экстракции полициклических ароматических углеводородов в образцах морской воды. Ароматические кольца полиимидного покрытия обеспечили хорошую адсорбционную емкость (28,3-42,5 мг/г) для полициклических ароматических углеводородов из-за π - π -стекинг-взаимодействия. Разработанный метод был использован в качестве простого, быстрого и эффективного метода экстракции и предварительного концентрирования для анализа следов полициклических ароматических углеводородов. Высокая химическая, физическая и термическая стабильность, отличная возможность повторного использования и хорошие магнитные свойства являются достоинствами сорбента. Были получены высокие факторы предварительного концентрирования (41-63). Сорбент также был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, СЭМ, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ПЭМ и вибрационной магнитометрии образца. После оптимизации нескольких соответствующих параметров экстракции результаты показали, что степень извлечения

полициклических ароматических углеводородов находилась в диапазоне 61,6-94,7% с относительными стандартными отклонениями от 2,9 до 5,4%. Калибровочный график был линейным в диапазоне концентраций 1-100 мкг/л ($r > 0,9991$) с пределом обнаружения в диапазоне 0,15-0,19 мкг/л ($n=3$). Образцы морской воды анализировались как реальные, и при различных значениях пиков были получены хорошие показатели извлечения (68,5-99,5%).

В работе [15] изготовлен и применен для дисперсионной твердофазной экстракции с помощью растворителя пяти полициклических ароматических углеводородов иерархический пористый композитный магнитный сорбент. Сначала сорбент был приготовлен путем включения оксида графена, карбоната кальция и наночастиц магнетита в криогель поливинилового спирта. Оксид графена был преобразован в восстановленный оксид графена с использованием аскорбиновой кислоты, а пористая структура была получена путем реакции соляной кислоты с карбонатом кальция для получения диоксида углерода и создания таким образом второй сетки. Перед извлечением целевых аналитов в иерархическую пористую сеть сорбента был введен экстракционный растворитель. Экстракция была основана на разделении между аналитами и введенным экстракционным растворителем и адсорбции аналитов на восстановленном оксиде графена. Эффективность экстракции была повышена за счет π - π и гидрофобных взаимодействий между полициклическими ароматическими углеводородами, восстановленным оксидом графена и экстракционным растворителем. Извлеченные полициклические ароматические углеводороды определялись с помощью ВЭЖХ в сочетании с флуоресцентным детектором. Разработанный метод был применен для извлечения полициклических ароматических углеводородов из одноразовых подгузников, образцов кофе и чая. Достигнуты показатели извлечения от 84,5 до 99,4 % с относительными стандартными отклонениями менее 7 %. Разработанный сорбент показал хорошую воспроизводимость и может быть повторно использован в течение десяти циклов.

В исследовании [16] пять моделей изотерм адсорбции, а именно изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха, Ленгмюра-Фрейндлиха, Темкина и Брунауэра-Эммета-Теллера, были использованы для анализа экспериментальных данных адсорбции для шести классов термочувствительных сополимер-привитых сорбентов Sepharose Fast Flow на основе поли(N-изопропилакриламида) с различными сополимерными составами с двумя структурно связанными белками, а именно бычьим голо-лактоферрином и бычьим голо-трансферрином при 20 и 50 °С. Экспериментальные данные для бычьего голо-лактоферрина могли быть математически приведены к изотермам Фрейндлиха и Темкина, когда концентрации белкового сырья находились в диапазоне 1-40 мг/мл как при 20, так и при 50 °С. Аналогичный анализ связывания гомологичного белка (бычьего голо-трансферрина) с теми же термочувствительными сополимерно-привитыми сорбентами показал, что экспериментальные данные могут быть аппроксимированы изотермами

Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина с коэффициентами детерминации более 0,90.

Разработан сорбент из вспененного каучука с покрытием из полипиррола и стальной проволоочной вставкой для магнитной твердофазной экстракции фипронила и фипронилсульфона из образцов чая для анализа с помощью детектора захвата электронов в газовой хроматографии [17]. При оптимальных условиях линейные диапазоны метода составляли 0,05-100 мкг/л для фипронила и 0,01-100 мкг/л для фипронилсульфона. Пределы обнаружения составляли 0,01 и 0,005 мкг/л, а пределы количественного определения - 0,05 и 0,01 мкг/л для фипронила и фипронилсульфона соответственно. Процедура приготовления разработанного сорбента показала хорошую воспроизводимость с относительным стандартным отклонением в диапазоне 1,9-2,4 % с добавлением 50 мкг/л. Хорошая точность была получена с относительным стандартным отклонением ниже 6,7 % в четырех концентрациях в диапазоне от 0 до 50 мкг/л. Фипронилсульфон был обнаружен в двух образцах чая в концентрациях $1,79 \pm 0,05$ и $2,64 \pm 0,03$ мкг/л с извлечением в диапазоне от $80,4 \pm 1,5$ % до $110,0 \pm 2,0$ %. Таким образом, разработанный сорбент продемонстрировал высокую эффективность экстракции с хорошей селективностью по отношению к целевым аналитам в реальных образцах.

В работе [18] для определения диазинона в образцах воды использовалась методика микроэкстракции в заполненном шприце в сочетании со спектрометрией ионной подвижности с источником на основе коронного разряда. Пористый композит из наноглины и полисилоксана был приготовлен с использованием золь-гель процесса. Сорбент в количестве 2,0 мг был упакован в шприц объемом 250 мкл и использован для экстракции. Объем образца был пропущен через слой сорбента, а захваченный аналит был элюирован 25 мкл метанола. Исследованы важные параметры, влияющие на эффективность экстракции. В оптимальных экспериментальных условиях предел обнаружения диазинона составил 0,07 нг/мл. Внутри- и междневные относительные стандартные отклонения составили 5,0 и 12,3 % соответственно. Калибровочная кривая была линейной в диапазоне концентраций от 0,2 до 20,0 нг/мл ($r^2=0,999$). Применимость метода была продемонстрирована путем анализа образцов реальной воды с добавками, при этом степень извлечения добавок составила от 95 до 106 %.

В работе [19] предложен эффективный метод магнитной твердофазной экстракции с использованием магнитного оксида графена, покрытого сополимером 2-аминотерефталевой кислоты с анилином, в качестве сорбента для предварительного концентрирования и экстракции фосфорорганических пестицидов из образцов воды и яблочного сока. Для подтверждения успешного синтеза магнитного нанокompозита приготовленный сорбент был охарактеризован с помощью полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, вибрационной магнитометрии и ИК-метода с преобразованием Фурье. Основные параметры, влияющие на эффективность экстракции, были рассмотрены и

изучены для обеспечения оптимизированной процедуры. Систематическая валидация метода подтвердила его подходящие извлечения (89,4-107,3 %) и точность (относительные стандартные отклонения <6,8 %). Метод показал широкий линейный динамический диапазон (0,04-700 нг/мл) с низкими пределами обнаружения (0,01-0,06 нг/мл) и количественного определения (0,04-0,21 нг/мл), а также хороший потенциал и большую чувствительность для определения пестицидов.

Фильтры для сигарет с покрытием из полианилина были успешно синтезированы и использованы в качестве твердофазного сорбента для экстракции и предварительного концентрирования полициклических ароматических углеводородов в образцах воды [20]. Полианилин способствовал повышению адсорбционной способности полициклических ароматических углеводородов на сорбенте посредством π - π взаимодействий. Поверхности фильтров для сигарет, обладающие высокой пористостью и большой площадью, помогли снизить противодавление и способны функционировать с высокой скоростью потока образца без потери эффективности экстракции. Разработанный сорбент охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье и СЭМ. Исследованы параметры, влияющие на эффективность экстракции, т. е. время полимеризации, тип десорбирующего растворителя и его объем, скорость потока образца, объем, pH, ионная сила и концентрация органического модификатора. В оптимальных условиях метод был линейным в диапазоне 0,5-10 мкг/л с пределом обнаружения 0,5 нг/л и успешно применен для предварительного концентрирования полициклических ароматических углеводородов из образцов воды с обеспечением высокого коэффициента обогащения с хорошей эффективностью извлечения (85-98 %) и относительным стандартным отклонением <10 %.

В работе [21] синтезирован композит на основе металлоорганического каркаса и полианилина с наночастицами кремния. Структура и морфология материала охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье и СЭМ. Композит был упакован в картридж и оценен для твердофазной экстракции тимола и карвакрола с последующим измерением методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Изучено и оптимизировано влияние важных экспериментальных переменных на эффективность предлагаемого метода, включая pH, ионную силу, объем раствора образца и тип, а также объем элюента. При оптимальных условиях относительные стандартные отклонения составили 3,8 и 9,8 % для тимола и карвакрола соответственно, а соответствующие пределы обнаружения составили 0,1 и 1,0 нг/мл. Линейные динамические диапазоны для калибровочных кривых анализов составили 10-10000 нг/мл с коэффициентами определения (R^2)>0,993. Пределы количественного определения составили 0,01 и 0,5 мкг/мл для тимола и карвакрола соответственно. Приготовленный нанокompозитный сорбент был успешно применен для извлечения и определения тимола и карвакрола в экстрактах растений семейства яснотковых и образце

меда с относительным извлечением в диапазоне 90,28-122,0%.

В работе [22] разработан метод анализа инсектицидов бензоилмочевины, включая гексафлумурон, флуфеноксурон, луфенурон и хлорфлуазурон, в образцах чая методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием нанокompозита на основе гиперразветвленного полиэфира Fe_3O_4 в качестве адсорбента для магнитной твердофазной экстракции. Магнитный нанокompозит приготовлен и охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии, вибрационной магнитометрии образца и СЭМ. Нанокompозит использовался в качестве сорбента для экстракции и предварительного концентрирования остатков пестицидов в образцах чая. Исследованы условия экстракции и десорбции, включая массовые соотношения сырья, количество сорбента, значение pH, время экстракции и десорбции. При выбранных для анализа конечных условиях получена хорошая линейность для всех тестируемых соединений со значениями R^2 не менее 0,9979. Пределы обнаружения были определены в диапазоне 0,15-0,3 мкг/л. Извлечение, полученное при анализе образцов чая с различными концентрациями добавок, составило от 90,7 до 98,4 %, с относительными стандартными отклонениями ($n=4$) ниже 4,1 %. Кроме того, настоящий подход был успешно применен для количественного определения остатков инсектицидов на основе бензоилмочевины в реальных образцах.

Наноструктурированный звездообразный поли-тиофеновый дендример синтезирован и использован в качестве экстракционной среды для микроэкстракции в упакованном шприце для пестицида клофентезина в образцах молока и сока в сочетании с ВЭЖХ [23]. Термические, оптические свойства и морфология синтезированных образцов исследованы с помощью термогравиметрического анализа (ТГА), УФ-спектроскопии и полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии соответственно. Стратегия «один за один раз» была применена для оптимизации важных параметров экстракции, таких как природа десорбционного растворителя, объем элюирования, pH, количество циклов экстракции и объем образца. В оптимизированных условиях для клофентезина были получены предел обнаружения $2 \cdot 10^{-4}$ мкг мл⁻¹ и линейная калибровочная кривая с R^2 0,9983. Средний показатель извлечения аналита для образцов сока и молока составил 97,6 и 93 % с относительным стандартным отклонением 3,92 и 2,76 % соответственно для пяти повторных анализов. Метод был успешно применен для определения клофентезина методом ВЭЖХ в образцах молока и сока.

Сообщается о создании тонкопленочного композита для извлечения бисфенола А из водных растворов [24]. Для приготовления полимерного сорбента использовались нейлон-6, частицы C_{18} и полиэтиленгликоль. Бисфенол А использовался в качестве модельного соединения для оценки эффективности извлечения сорбента. Для анализа использовалась ВЭЖХ с УФ-детектированием. Выход извлечения сорбента сравнивался с другими тонкими пленками, изготовленными с использованием различных мате-

риалов, включая наноглину, LiChrolut EN и многослойные углеродные нанотрубки. Исследованы экспериментальные параметры, влияющие на эффективность извлечения (время процесса, условия десорбции, наличие перемешивания и ионная сила раствора образца). Предел обнаружения и динамический диапазон метода составили 0,05 и 0,15-50 мкг/л соответственно. Относительное стандартное отклонение метода при двух уровнях концентрации (0,5 и 20 мкг/л) составило менее 7,2 %. При помощи разработанного метода были проанализированы образцы детской бутылки из поликарбоната, речной воды и сточных вод.

Для защиты здоровья населения и окружающей среды необходимо эффективное удаление пер- и полифторалкильных веществ (ПФАВ) из загрязненных вод. В работе [25] получены магнитные фторированные полимерные сорбенты, позволяющие эффективно улавливать ПФАВ и быстро магнитно восстанавливать сорбированный материал. Сорбент имеет более высокую эффективность удаления ПФАВ по сравнению с коммерчески доступными активированным углем и ионообменными смолами. Удаление аммонийной соли димерной кислоты гексафторпропиленоксида (ДКГФПО) достигает >99 % в течение 30 с, а расчетная сорбционная емкость составила 219 мг г⁻¹ на основе модели Ленгмюра. Надежная и эффективная регенерация магнитного полимерного сорбента подтверждена повторной сорбцией и десорбцией ДКГФПО в течение четырех циклов. Сорбция нескольких ПФАВ в двух реальных загрязненных водных матрицах при экологически значимой концентрации (1 ppb) показывает >95 % удаления для большинства ПФАВ, протестированных в исследовании.

Серия сверхсшитых полимеров с невысокой стоимостью получена при помощи простой одностадийной реакции Фриделя-Крафтса [26]. Синтезированные соединения продемонстрировали пористую структуру, большую площадь поверхности и наличие гидроксильных групп, а, следовательно, возможность использования в качестве идеального адсорбционного материала для новых методов экстракции сорбентной фазы. На основе этого, используя сверхсшитые полимеры в качестве сорбента и покрытия, исследованы и оценены три новых метода экстракции, включая микротвердофазную и дисперсионную твердофазную экстракцию, а также твердофазную микроэкстракцию, для одновременного измерения пяти эндокринно-разрушающих соединений (триклозан и бисфенол А, тетрабромбисфенол А, тетрабромбисфенол А бисаллилэфир и тетрабромбисфенол А бис(2,3-дибромпропиловый эфир)) в воде. Оптимизировано влияние экспериментальных параметров на три метода экстракции, таких как время процесса, концентрация сверхсшитых полимеров, температура экстракции, ионная сила и условия десорбции. Три ранее упомянутых метода обеспечили пределы обнаружения в диапазоне от 0,01 до 0,05 мкг/л и высокие показатели извлечения (85-99 %) с относительными стандартными отклонениями 1,7-5,6 %. В исследовании представлены достоинства и недостатки трех предложенных методов экстракции и их потенциал для эффективного мониторинга опасных загрязняющих веществ в реальных образцах воды.

Полимерные сорбенты, используемые для адсорбции органических веществ в медицинских целях

Разработан новый аналитический метод с использованием лекарственно-импринтированного полимера синтезированного полимеризацией N-винилкапролактама в качестве термочувствительного мономера, аллилацетоацетата в качестве функционального мономера, N,N'-метиленабисакриламида в качестве сшивающего агента, гемцитабина в качестве шаблона и азобисизобутиронитрила в качестве инициатора [27]. Исследовано влияние времени, pH и температуры на адсорбцию гемцитабина. Для определения полимера с лекарственным отпечатком использовались такие методы, как ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, ТГА, элементный анализ и СЭМ. Полимер с лекарственным отпечатком использовался в качестве твердофазного экстрагента для определения следовых количеств гемцитабина в биологических жидкостях человека. Установлено, что полимерный сорбент селективно извлекал гемцитабин. Профиль поглощения гемцитабина с новым сорбентом показал хорошую доступность реакционно-способных участков в полимерном сорбенте с импринтингом. Данные равновесной адсорбции гемцитабина импринтированным полимером были оценены с помощью изотермических моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Представленный метод был успешно использован для определения гемцитабина в фармацевтических препаратах и биологических образцах человека с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с отличными результатами.

Полимер с карбамазепиновым отпечатком на поверхности привит и синтезирован на поверхности SiO₂/оксид графена [28]. Сначала SiO₂ наносили на синтезированный лист оксида графена с использованием золь-гель технологии. Перед полимеризацией винильная группа была внедрена на поверхность SiO₂/оксид графена для прямой селективной полимеризации. Метакриловая кислота, диметакрилат этиленгликоля и этанол использовались в качестве мономера, сшивающего агента и порогена соответственно. Неимпринтированный полимер также был подготовлен для сравнения. Свойства молекулярно-импринтированного полимера были охарактеризованы с использованием полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Поверхностный молекулярно-импринтированный полимер использовался в качестве адсорбента дисперсионной твердофазной экстракции для разделения и предварительного концентрирования карбамазепина. Были исследованы и оптимизированы эффекты различных параметров, влияющих на эффективность экстракции, таких как pH образца. Специфичность молекулярно-импринтированного полимера по сравнению с неимпринтированным полимером была исследована в отсутствие и в присутствии конкурирующих препаратов. Калибровочная кривая карбамазепина показала линейность в диапазонах 0,5-500 мкг/л. Пределы об-

наружения и количественного определения в оптимизированных условиях составили 0,1 и 0,3 мкг/л соответственно. Относительные стандартные отклонения в течение дня и между днями ($n=3$) составили 3,6 и 4,3 % соответственно. Кроме того, относительные восстановления для биологических образцов с добавлением были выше 85 %.

В работе [29] использовались методы полимеризации в объеме и при осаждении для получения полимеров с молекулярным отпечатком ибупрофена. Полимер синтезирован в ацетонитриле, аналогично соединению, полученному в смеси ацетонитрил/толуол (75:25 об %). Данные анализа адсорбции-десорбции N_2 показали, что молекулярно-отпечатанный полимер, синтезированный при осаждении (смесь) имеет самую высокую удельную площадь поверхности (200,74 м²/г). Химия поверхности и морфология синтезированных сорбентов исследованы с помощью ИК-анализа с преобразованием Фурье и СЭМ соответственно. Приготовленные сорбенты в смеси растворителей использовались в процессе дисперсионной твердофазной экстракции для селективной экстракции, а также предварительного концентрирования ибупрофена из образцов мочи и плазмы человека. Пределы обнаружения составили 62,91 и 7,89 нг/мл с использованием молекулярно-отпечатанного полимера, полученного в объеме и при осаждении соответственно. Кроме того, сорбенты показали селективное поведение при извлечении ибупрофена в присутствии напроксена, фенпрофена и кетопрофена. В целом результаты показали, что метод осаждения в смеси ацетонитрил/толуол привел к получению сорбента с самой высокой эффективностью экстракции. Также было проведено фармакокинетическое исследование. Максимальная концентрация в плазме, время, необходимое для достижения максимальной концентрации в плазме, и период полувыведения из плазмы составили 28,95 мкг/мл, 2 и 2,39 ч соответственно.

Новый сорбент для твердофазной экстракции с молекулярным отпечатком l-фенилаланина синтезирован путем сочетания полимеризации эмульсии Пикеринга и импринтинга шаблона ионно-парного образца [30]. По сравнению с другими методами полимеризации, молекулярно-отпечатанные полимеры, полученные таким образом, демонстрируют высокую удельную поверхность, большой диаметр пор и соответствующий размер частиц. Оптимизированы ключевые параметры для твердофазной экстракции, и результат показал, что полученный в работе молекулярно-отпечатанный полимер демонстрирует хорошее извлечение (98,9 % для l-фенилаланина). Сравнивая производительность молекулярно-отпечатанного полимера и коммерческого обращенно-фазового силикагеля, следует отметить, что разработанный материал является более подходящим в качестве сорбента для твердофазной экстракции, демонстрируя высокую точность (относительное стандартное отклонение 3,2 %, $n=4$) и низкий предел обнаружения (60,0±1,9 нмоль·л(-1)) для выделения l-фенилаланина. На основании этих результатов сочетание вышеуказанных методов является эффективным для приготовления селективных сорбентов твердофазной

экстракции для разделения аминокислот и органических кислот из сложных биологических образцов.

Целью исследования [31] являлась разработка селективного молекулярно-импринтированного сорбента, предназначенного для твердофазной экстракции S-прамипексола из биологических жидкостей человека. Для этой цели в качестве шаблона, действующего как структурный аналог S-прамипексола, был использован S-2,6-диамино-4,5,6,7-тетрагидробензотиазол, а для получения молекулярно-импринтированных полимеров были использованы пять различных мономеров в присутствии диметакрилата этиленгликоля. Анализ связывающих способностей полученных полимеров показал, что наивысший эффект импринтинга был отмечен для полимера, полученного из итаконовой кислоты. Комплексный анализ морфологии и характеристика участков связывания показали не только незначительные различия в протяженности поверхностей импринтированных и неимпринтированных полимеров, но и более высокую гетерогенность участков связывания в импринтированном материале. Комплексная оптимизация молекулярно-импринтированной твердофазной экстракции позволила выбрать наиболее подходящие растворители для этапов загрузки, промывки и элюирования. Последующая оптимизация массы сорбента и объемов растворителей позволила достичь удовлетворительных общих показателей извлечения S-прамипексола из модельного многокомпонентного реального образца биологической жидкости человека, которые составили 91,8±3,2 % для импринтированного сорбента по сравнению с всего лишь 37,1±1,1 % для Oasis MCX.

В исследовании [32] для селективной экстракции эзетимиба применен новый эффективный адсорбент, разработанный на основе молекулярно-импринтированного на поверхности модифицированных магнитных наночастиц с олеиновой кислотой (МНЧ) полимера. Магнитный молекулярно-импринтированный полимер (ММИП) полимеризован на поверхности модифицированных МНЧ с использованием метакриловой кислоты в качестве функционального мономера, эзетимиба в качестве шаблона и этиленгликольдиметакрилата в качестве сшивающего агента. Полученный ММИП показал высокую адсорбционную емкость, хорошую селективность и быстрое кинетическое связывание для молекулы шаблона. Он был охарактеризован методами ИК-анализа с преобразованием Фурье, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Максимальная адсорбционная емкость ММИП составила 137,1 мг г⁻¹, а для достижения равновесного состояния потребовалось около 20 мин. Модель адсорбента подобрана с помощью уравнений изотермы Фрейндлиха и Ленгмюра. Анализ показал линейный диапазон 0,003-20,000 мг L⁻¹ для эзетимиба с коэффициентом корреляции 0,995. Относительные стандартные отклонения для восстановлений были <5,2. Метод также проверен для анализа эзетимиба в биологических образцах.

В работе [33] представлен чувствительный и селективный метод молекулярно-импринтированной твердофазной экстракции (МИТЭ)-спектрофлуориметрии для удаления атенолола из биологической

жидкости человека и его определения. Молекулярно-импринтированные и неимпринтированные полимеры синтезированы методом радикальной цепной полимеризации и использованы в качестве сорбентов твердофазной экстракции. В качестве функционального мономера, сшивающего агента, инициатора и порогена использовались акриловая кислота, этиленгликоль диметакрилат, дибензоилпероксид и дихлорэтан соответственно. Калибровочная кривая для разработанного метода находилась в диапазоне 0,10-2,0 мкг/мл. Предел обнаружения и предел количественных значений составили 0,032 и 0,099 мкг/мл соответственно. Благодаря селективности метода МИТЭ и чувствительности спектрофлуориметрии следовые уровни атенолола были успешно определены как из органических, так и из водных сред. Получены относительно высокие показатели импринтинга (4,18) и восстановления (74,5-75,3 %). Кроме того, внутри- и междневные значения точности составили 0,38-1,03 % и 0,47-2,05 % соответственно, что подтверждает точность предлагаемого метода. Таким образом, был разработан и применен селективный, чувствительный и простой МИТЭ-спектрофлуориметрический метод для прямого определения атенолола в биологической жидкости человека.

Целью исследования [34] являлась разработка полимерных хемосорбентов с высокой плотностью нингидриновых групп, способных ковалентно связывать мочевины в физиологических условиях и, таким образом, потенциально подходящих для использования в носимой искусственной почке. Макропористые гранулы готовили путем суспензионной полимеризации 5-винил-1-инданона (винилинданона) с использованием смеси толуола и нитробензола (90:10 об %) в качестве порогена. Затем инданоновые группы окисляли в одностадийной процедуре в нингидриновые. Кинетика поглощения мочевины оценивалась как в статических, так и в динамических условиях при 37 °С в моделируемом диализате (мочевина в фосфатном буферном растворе). В статических условиях и при молярном соотношении нингидрина и мочевины 1:1 гранулы сорбента извлекают $\approx 0,6-0,7$ ммоль $г^{-1}$, а в динамических условиях и при молярном избытке нингидрина 2:1 $\approx 0,6$ ммоль мочевины $г^{-1}$ сорбента за 8 ч при температуре 37 °С, что является уверенным шагом на пути к созданию носимой искусственной почки.

Металлоорганические каркасы (МОК) U_iO-66 (разработка Университета Осло) и NH_2-U_iO-66 получены и охарактеризованы как сорбенты (антидотные агенты) для адсорбции куркумина (К) [35]. Структура продуктов была охарактеризована с помощью порошковой рентгеновской дифракции, полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии, ТГА, ИК- спектроскопии с преобразованием Фурье с ослабленным полным внутренним отражением и измерений адсорбции-десорбции N_2 . Метод микроскопии показал, что структура NH_2-U_iO-66 представляет собой симметричные кристаллы с морфологией треугольной пирамиды с размером частиц около 100 нм и равномерным распределением по размерам. В настоящем исследовании изучены адсорб-

ционные способности К/МОК с различными массовыми соотношениями в исходных компонентах. Показало, что при массовом соотношении К/МОК около 0,4, абсорбционная способность NH_2-U_iO-66 стремилась к максимуму. Хотя функционализация уменьшала удельную площадь поверхности и свободный объем, введение полярных аминогрупп могло улучшить сродство NH_2-U_iO-66 к К. Кинетические исследования показали, что полученные данные хорошо согласуются с моделью псевдвовторого порядка. Анализ показал, что МОК в диапазоне концентраций 0-560 мкг/мл не оказывали цитотоксического действия на нормальную клеточную линию фибробластов человека (HFF-2). Результаты свидетельствуют о том, что разработанные МОК могут быть безопасными в качестве сорбента для адсорбции К из организма.

В работе [36] разработана биосорбционная дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (БиоДЖЖМЭ) в сочетании с магнитной твердофазной экстракцией (МТФЭ) в качестве метода предварительной обработки образца с высоким коэффициентом обогащения для чувствительного определения ибупрофена в образцах воды. Сначала синтезировали магнитные наночастицы Fe_3O_4 /полипиррол, которые использовались в качестве сорбента для МТФЭ ибупрофена. После элюирования желаемого соединения из сорбента с использованием метанола применяли технологию БиоДЖЖМЭ на полученном растворе. После МТФЭ элюент использовался в качестве диспергирующего растворителя для БиоДЖЖМЭ, чтобы можно было достичь дополнительного коэффициента предварительной концентрации. Свойства приготовленного магнитного сорбента были охарактеризованы с использованием методов полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье и рентгеновской дифракции (РД). Изучены и оптимизированы экспериментальные параметры, влияющие на эффективность экстракции. При оптимальных условиях коэффициент обогащения составил 274. Линейный динамический диапазон и предел обнаружения составляют 0,25-80 и 0,083 мкг/л соответственно. Относительные стандартные отклонения для шести повторных измерений составляют 3,82 %.

В исследовании [37] в качестве нового метода модификации использовано декорирование наноструктурированного сорбента на электропряденых нановолокнах из полиакрилонитрила для изготовления тонких пленок. Цеолитные имидазолятные каркасы непосредственно выращены на поверхности полиакрилонитрильных нановолокон и впервые применены для тонкопленочной твердофазной микроэкстракции флуоксетина. Эффективность экстракции разработанной пленки сравнивалась с эффективностью электропряденых нановолокон, модифицированных обычным методом легирования наночастиц в нановолокна. Декорированные нановолокна показали в 30 раз большую площадь поверхности и в четыре раза более высокую эффективность экстракции, чем легированные нановолокна для экстракции флуоксетина. Параметры эффективности экстракции и десорбции

флуоксетина оптимизированы с использованием метода «один фактор за раз». В оптимальных условиях пределы обнаружения и количественного определения составляли 0,5 и 2 нг/мл соответственно. Линейный динамический диапазон разработанного метода составил 2-2500 нг/мл ($R^2=0,997$). Относительное стандартное отклонение метода составило <14,2 %. Абсолютное извлечение составило 45 %, а относительное извлечение составило 77,3-97,5 %. Разработанный метод является простым и чувствительным методом определения флуоксетина в образцах окружающей среды и биологических образцах человека.

Полимерные сорбенты для адсорбции металлов

В публикации [38] описан синтез силикагеля с импринтированными ионами Fe(III), функционализированного группами фосфоновой кислоты, при помощи технологии поверхностного импринтинга с использованием иона Fe(III) в качестве шаблона, привитого силикагеля в качестве носителя и винилфосфоновой кислоты (ВФК) в качестве функционального мономера. Полимер был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, анализа Брунауэра-Эммета-Теллера и ТГА. Синтезированный силикагель с импринтированными ионами Fe(III) использовался в качестве сорбента для адсорбции Fe(III). Изучены адсорбционные свойства, такие как влияние pH раствора, кинетика, изотерма и селективность адсорбции, а также регенерация сорбента. Результаты показали, что разработанный сорбент имел короткое время адсорбционного равновесия (12 мин) и высокую адсорбционную емкость ($29,92 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$) для Fe(III) при оптимальном значении pH - 2,0. Коэффициенты селективности сорбента для Fe(III) в присутствии Cr(III), Mn(II), Zn(II) составили 51,76, 27,86 и 207,76 соответственно. Более того, адсорбционная емкость материала существенно не снизилась после шестикратного повторного использования. Таким образом, приготовленный ионно-импринтированный силикагельный полимер является перспективным материалом в качестве сорбента для селективной адсорбции Fe(III) из водных растворов.

В исследовании [39] авторы синтезировали полимер с ионным отпечатком в качестве чувствительного электрохимического сенсора для определения иона Cr(III). Полимер с ионным отпечатком Cr(III) изготовлен на платиновом электроде. Благодаря наличию нанослоя на полимере с ионным отпечатком со специфическими участками связывания, сенсор быстро реагировал на ион Cr(III) и мог использоваться для его селективного извлечения. Полимер получен с использованием метакриловой кислоты в качестве функционального мономера, N,N'-метиленис-акриламида в качестве сшивающего агента, пероксодисульфата калия в качестве инициатора и иона Cr(III) в качестве молекулы-шаблона. Неимпринтированные полимеры также были подготовлены для сравнительных исследований. Синтезированный полимер был охарактеризован с помощью ИК-спектро-

скопии с преобразованием Фурье, ПЭМ, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и РД. Предел обнаружения платинового многослойного углеродного нанотрубчатого ионного полимерного сенсора с использованием дифференциальной импульсной вольтамперометрии составил $0,051 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$. Более того, предложенный метод был эффективно использован для обнаружения и извлечения ионов Cr(III) в реальных образцах, собранных в металлургической промышленности.

В исследовании [40] сообщается о синтезе и характеристике нового мономера на основе акриламида, содержащего роданиновый фрагмент, N-3-аминотиазолидин-4-он-акриламида (АТА). Наночастицы магнетита (НЧМ) с привитым поли(АТА)-g-НЧМ получены методом радикальной полимеризации с переносом атома, инициируемой поверхностью мономера на наночастицах Fe_3O_4 . Привитые наночастицы охарактеризованы с помощью ИК-анализа с преобразованием Фурье, СЭМ, РД и магнитометрии с вибрирующим образцом. Количество привитого полимера составило $209 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, рассчитанное из эксперимента по термогравиметрическому анализу. Способность поли(АТА)-g-НЧМ удалять катионы Co(II) показана при оптимальных условиях времени контакта, pH, дозировки адсорбента и начальной концентрации Co(II). Около 86 % катионов Co(II) были удалены в течение 7 минут. Кинетика адсорбции подчинялась уравнению псевдвторого порядка, а модель Ленгмюра наилучшим образом описывала изотерму адсорбции с максимальной емкостью $3,62 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Термодинамическое исследование показало спонтанный характер процесса адсорбции ($\Delta G = -2,90 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). Кроме того, поли(АТА)-g-НЧМ регенерированы простой промывкой водным раствором 0,1M HCl. Исследование возможности повторного использования приготовленного магнитного сорбента показало, что сорбент может быть повторно использован без существенного снижения эффективности экстракции и может быть извлечен на 95,4 % после 7 циклов. Результаты свидетельствуют о том, что привитые наночастицы являются стабильным и повторно используемым адсорбентом и потенциально могут быть применены для очистки воды для эффективного удаления катионов Co(II).

В работе [41] применен новый метод синтеза р-(2,2,3,3-тетрацианоциклопропил)фенилакрилата (р-ТЦФ). В этом методе р-акрилоилоксибензальдегид реагировал с малонитрилом и бромистым цианом при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение короткого времени. Затем мономер р-ТЦФ полимеризовался свободнорадикальным способом для получения поли-(2,2,3,3-тетрацианоциклопропил) фенилакрилата с мультицианоциклопропановыми функциональными группами в боковых ответвлениях. Нитрильные функции в боковых группах полученного полимера были восстановлены до первичных аминов с использованием солей NaBH_4 и NiCl_2 при $65 \text{ }^\circ\text{C}$ в сухом этаноле для получения поли(2,2,3,3-тетраметиленаминоциклопропил)фенилакрилата (ПТАФ) в качестве нового полимера, растворимого в ацетоне и этилацетате. ПТАФ исследовали на предмет удаления ионов Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Cr(III) из водных растворов в различных условиях

и значениях pH. Скорость адсорбции была высокой (<60 мин). Комплексообразование выбранных ионов тяжелых металлов ПТАФ сильно зависит от pH среды, и адсорбция всех выбранных ионов металлов была более благоприятной при pH 7. Также максимальная сорбция ПТАФ для выбранных ионов металлов в конкурентных условиях установлена для Cu(II) при pH 7. Значение k_d рассчитано для полученного хелатирующего полимера, и результат показывает высокие значения в случае иона Cu(II). Синтезированный полимер и его хелаты металлов были охарактеризованы с помощью ИК-Фурье-спектроскопии, ^1H ЯМР, ТГА, УФ-видимой спектроскопии и атомно-абсорбционной спектрометрии.

Сообщается о сополимеризационном синтезе новых адсорбентов поли(аллилизотиоцианат-со-гидроксиэтилметакрилат-со-винилимидазол) (ПАГВ) для удаления тяжелых металлов [42]. В исследовании реакция осуществлялась путем фотополимеризации с использованием бензофенона в качестве фотоинициатора. Химическая структура адсорбентов ПАГВ контролировалась и оценивалась с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, ^1H -ЯМР и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Анализ поверхности и распределение молекулярной массы адсорбентов ПАГВ выполнялись с помощью СЭМ и анализа гель-проникающей хроматографии соответственно. Метод адсорбции, который является одним из наиболее эффективных, использовался для устранения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Чтобы понять адсорбционную емкость и эффективность удаления ионов тяжелых металлов ПАГВ, исследованы влияние pH и соотношения мономеров в адсорбентах. Для анализов использовался масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой. Оптимальные значения pH для адсорбционной емкости и эффективности удаления ионов тяжелых металлов составили 6-8. Эффективность удаления ионов тяжелых металлов различными адсорбентами ПАГВ уменьшалась в следующем порядке: $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

В работе [43] получен ряд легкодоступных амфифильных пирен- и периленсодержащих флуоресцентных материалов путем сополимеризации 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты с акрилатными эфирами, которые могут быть использованы для обнаружения ионов тяжелых металлов в микромолярном диапазоне концентраций в водных растворах. Включение этих амфифильных сополимеров в полувзаимопроникающие гидрогели также привело к необратимому удалению двухвалентных ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} из водных растворов при нейтральном pH.

В исследовании [44] изучено набухание и способность к селективной адсорбции ртути новых радиационно-сшитых сополимеров акриламида и кротоновой кислоты (АА/КК) в водных растворах ионов ртути (II). Эксперименты по набуханию проводились в воде и растворе ионов ртути (II) при 25 °С гравиметрическим методом. Значения равновесного набухания (S) гидрогелей АА/КК были рассчитаны как 11,00 г жидкости (г геля) $^{-1}$ (в растворе ионов ртути

(II)) - 35,90 г жидкости (г геля) $^{-1}$ (в воде). Для сорбции ионов ртути (II) на АА/КК гидрогели были изучены методом периодической сорбции при 25 °С. Исследована кинетика адсорбции системы гидрогель-ион ртути (II) и рассчитаны некоторые кинетические параметры. В экспериментах по адсорбции была обнаружена адсорбция L2-типа (тип Ленгмюра-2) по системе классификации Джайлса. Кроме того, изучено влияние концентрации ионов ртути (II), дозы облучения и содержания КК в гидрогелях, температуры среды и противоионов в соединениях ртути. Тест селективности гидрогеля был проведен в водном растворе ионов других металлов, таких как ионы меди (II), свинца (II) и кадмия (II). Гидрогели АА/КК сорбировали ионы ртути (II) из раствора ртути, в то время как гидрогель не сорбировал ионы тяжелых металлов.

В работе [45] методом свободнорадикальной сополимеризации получены сополимеры хлорида 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиния с N-замещенными малеимидами. Методом низкотемпературной адсорбции определены удельная поверхность и пористость исследуемых сополимеров. Исследована сорбционная емкость сополимеров по отношению к ионам Re(VII), Mo(VI), Ni(II) и Cu(II). Изучено влияние времени обработки, температуры и pH на сорбцию ионов металлов.

Двумерный координационный полимер на основе $\text{Ce}(\text{III})$, $[\text{Ce}_2(\mu_3\text{-atr})_2(\mu_2\text{-atr})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) ($\text{atr}=2$ -аминотерефталат) синтезирован методом диффузии растворителя [46]. Соединение охарактеризовано с помощью рентгеновской дифракции монокристалла, порошковой РД, ТГА и ИК-Фурье спектроскопии. Координационный полимер (1) использовался в качестве сорбента для удаления Cd^{2+} и Pb^{2+} из воды при комнатных условиях. Соединение (1) показало такое же сродство к адсорбции ионов металла и могло быть повторно использовано для процесса адсорбции после простой обработки.

Дефицит поставок редкоземельных элементов (РЗЭ) требует недорогих и эффективных процессов для извлечения ценных материалов РЗЭ. Ковалентно-связанная система полиэтиленимин-эпоксисилан-силикатный сорбент приготовлена мокрой пропиткой и использована для селективного разделения РЗЭ на тяжелые и легкие группы элементов [47]. Примечательно, что сорбент позволил циклически извлечь >80 % РЗЭ на уровне ppb и около 0 % Na, Mg, Ca на уровне ppm из раствора дренажа кислых шахт, тем самым подтверждая применимость сорбента для концентрирования РЗЭ из промышленных потоков отходов. Более того, сорбент является перспективным для предварительного концентрирования 7,6 % масс РЗЭ, что превышает целевой показатель по требованию Министерства энергетики США. Примечательно, что использование иммобилизованного аминсорбента для селективного разделения более тяжелых РЗЭ с помощью процесса адсорбции-элюции позволило сконцентрировать и отделить только более тяжелые виды (>99 % Dy+Yb). Таким образом, метод с применением разработанного авторами материала представляет собой практичную и высокоэф-

эффективную процедуру адсорбции-десорбции сорбента, которая одновременно концентрирует и отделяет высокочистые РЗЭ от источников РЗЭ с низкой концентрацией.

Синтезированы гидроксиалкильные производные полиаминостирола (ПАС), полиаллиламина (ПАА) и полиэтиленimina (ПЭИ), содержащие 2,3-дигидроксипропильный фрагмент с высокой степенью модификации [48]. Химическая структура продуктов полимерной трансформации была охарактеризована с помощью элементного анализа, ИК-Фурье-спектроскопии, ^1H -ЯМР- и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии в твердом состоянии. ПАС реагировал с глициолом и образовывал поли[N-(2,3-дигидроксипропил)аминостирол] с высокой степенью функционализации. ПАА в первую очередь продемонстрировал способность к привитой полимеризации глицидола. В случае ПЭИ первичные аминогруппы позволили образовать N-производное 3-аминопропандиола-1,2. Сорбент на основе ПАА показал высокую сорбционную емкость по отношению к ионам бора как в кислых, так и в щелочных средах. По данным изотермы сорбции максимальная сорбционная емкость данного сорбента при $\text{pH}=4$ составила 3 ммоль/г. Материал на основе ПАС сохранял высокую емкость в диапазоне pH от 9 до 12, а оптимальное значение pH составило 12 при сорбционной емкости 1,7 ммоль/г.

В работе [49] методом поликонденсации синтезирован полиуретан (ПУ), содержащий участки связывания металлов. Продукт охарактеризован с использованием методов ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, ^1H -ЯМР и ТГА. Структурная морфология полиуретана проанализирована с помощью СЭМ, а полимер использовался в качестве адсорбента для извлечения металлов. Анализ экспериментальных данных показал, что максимальная адсорбция была получена при $\text{pH}=6$ с дозой адсорбента 20 мг/л при времени контакта 60 мин для 100 мг/л Pb(II) и Cu(II) в качестве начальной концентрации ионов металла. Из изотермы Ленгмюра была получена максимальная адсорбционная емкость монослоя 496 мг/г и 481,8 мг/г для ионов Pb(II) и Cu(II) соответственно. Из уравнения псевдотортого порядка значения R_2 для Pb(II) и Cu(II) оказались равными 0,9984 и 0,9958. Обнаружено, что ПУ стабилен после 5 циклов с 0,1 N H_2SO_4 , что позволяет предположить химическую стабильность синтезированного продукта и возможность его использования в качестве потенциального адсорбента для экстракции тяжелых металлов в водной среде.

Извлечение индия из пропиточных смол в воде обычно ограничивается слабой связью экстрагента со смолой. Гидрогели эмульсии Пикеринга (ГЭП), инкапсулирующие экстрагент - бис(2-этилгексил)фосфат, готовятся методом полимеризации эмульсий Пикеринга («масло в воде») с использованием поливинилового спирта и альгината натрия в качестве непрерывных фаз, а также нано- SiO_2 и алкилфенол-этоксилатов-10 (OP-10) в качестве эмульгаторов [50]. ГЭП используются для извлечения трехвалентного In(III) из воды с целью изучения его инкапсуляционных и адсорбционных свойств. Эмульсии Пикеринга

характеризовали с помощью оптической микроскопии, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье и СЭМ. Результаты показали, что время стабилизации эмульсий Пикеринга улучшается с 3 мин до ≈ 14 дней после добавления 5 мас % OP-10. Внутренняя структура гидрогелей эмульсии Пикеринга-4 (4-ГЭП), полученных из эмульсий Пикеринга, совместно стабилизированных нано- SiO_2 и OP-10, изменяется со структуры типа ядро-оболочка на сотовую. При этом утечки масляной фазы не происходит. Адсорбция In(III) осуществляется на 4-ГЭП. Результаты показали, что максимальная адсорбция In(III) в воде 4-ГЭП составляет 18,03 мг г^{-1} . Процесс адсорбции In(III) контролируется хемосорбцией. Таким образом, исследование показало, что 4-ГЭП можно использовать в качестве эффективного адсорбента для извлечения индия из воды.

В работе [51] получен новый наноккомпозит $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ @основание Шиффа хитозана ($\text{Gd}/\text{SrFe}@\text{ОШХ}$), который был охарактеризован с помощью методов ИК-Фурье-спектроскопии, РД, ДСК, магнитометрии с вибрирующим образцом (МВО), СЭМ, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Результаты подтверждают, что наноккомпозит $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ @основание Шиффа хитозана успешно синтезирован. МВО показал, что соединение имеет высокое насыщенное магнитное поле 17,35 emu/г с высокой коэрцитивной силой 4664 Oe. Кроме того, $\text{Gd}/\text{SrFe}@\text{ОШХ}$ использовали в качестве новых адсорбентов для удаления ионов Pb(II) и Cd(II) из водного раствора. Результаты показывают, что эффективность удаления Pb(II) (98 %) выше, чем иона Cd(II) (78 %). В наилучших условиях максимальная адсорбционная емкость для Pb(II) составляет 183,7, а для Cd(II) - 146,2 мг/г. Результаты по повторному использованию показывают, что эффективность адсорбции $\text{Gd}/\text{SrFe}@\text{ОШХ}$ оставалась выше 93 % для Pb(II) и 71 % для Cd(II) после пяти циклов адсорбции/десорбции. Было изучено влияние сосуществующих катионов и анионов, и подтверждено, что $\text{Gd}/\text{SrFe}@\text{ОШХ}$ имели селективную адсорбцию по отношению к Pb(II) .

Полимерные сорбенты, используемые для адсорбции газов

Синтез двумерных (2D) полимерных нанолитов с четко определенной микропористой структурой остается сложной задачей в материаловедении. В работе [52] синтезирован новый вид 2D микропористых углеродистых полимерных нанолитов путем полимеризации 1,4-дицианобензола низкой концентрации в расплавленном хлориде цинка при 400-500 °C. Данный тип нанолитов имеет толщину в диапазоне 3-20 нм с четко определенной микропористостью, большую площадь поверхности ($\sim 537 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) и большой объем микропор ($\sim 0,45 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$). Микропористые углеродистые полимерные нанолиты демонстрируют превосходную способность сорбировать CO_2 (8,14 мас.% при 298 K и 1 бар) и относительно высокую селективность CO_2 по отношению к N_2 (25,6). Используя различные ароматические нитрильные мо-

номеры можно получить множество двумерных углеродистых полимерных наноллистов, что демонстрирует определенную универсальность ионотермического метода, описанного в настоящей работе.

Пластиковые отходы текстильной и строительной промышленности редко перерабатываются из-за отсутствия экономичных технологий. В исследовании [53] авторы получили из этих двух источников микропористый высокоселективный к адсорбции диоксида углерода (CO_2) сорбент, синтезируемый пиролизом отходов в присутствии активатора на основе соли калия. Свойства сорбента варьируются с изменением типа исходного пластика для получения различных степеней микропористости, площади поверхности и содержания азота. Лучший образец сорбента на основе нейлона 6,12 имел поглощение CO_2 19 % масс. ($4,32 \text{ ммоль г}^{-1}$) и 5 % масс. ($1,1 \text{ ммоль г}^{-1}$) при 1 и 0,1 бар соответственно. Эффективность сорбента при отделении CO_2 демонстрируется на различных исходных материалах, включая имитации дымового газа и при прямом улавливании воздуха.

В работе [54] изучены молекулярно-ситовые сорбенты (МСС) на основе полиаллиламина (ПАА) для улавливания CO_2 в сравнении с аналогичными материалами на основе полиэтиленмина (ПЭИ). Характеристики, включая физическую адсорбцию N_2 , структуру по данным инфракрасной Фурье-спектроскопии диффузного отражения показали, что ПАА ($M_n=15000$) более жесткий и имеет больше стерических препятствий внутри пор SBA-15, чем ПЭИ, в основном из-за различий структуры. Влияние температуры и концентрации ПАА на сорбционную способность CO_2 МСС на основе ПАА исследовано методом ТГА с использованием 100 % газового потока CO_2 и в сравнении с ПЭИ/SBA-15. Обнаружено, что емкость сорбента ПАА/SBA-15 увеличивается с повышением температуры. Оптимальная емкость - $88 \text{ мг}_{\text{CO}_2} \text{ г}_{\text{сорб}}^{-1}$ получена при $140 \text{ }^\circ\text{C}$ для ПАА(50)/SBA-15, тогда как оптимальная температура сорбции составила 75 и $90 \text{ }^\circ\text{C}$ для ПЭИ-I(50)/SBA-15 (ПЭИ-I, $M_n=423$) и ПЭИ-II(50)/SBA-15 (ПЭИ-II, $M_n=25000$) соответственно. Емкость первоначально увеличивалась с ростом загрузки ПАА, а затем падала при высоком содержании амина из-за возросшего диффузионного барьера. Самая высокая емкость CO_2 - $109 \text{ мг}_{\text{CO}_2} \text{ г}_{\text{сорб}}^{-1}$ была получена при содержании ПАА 65 мас. %, тогда как сорбент ПАА(50)/SBA-15 показал лучшую эффективность амина - $0,23 \text{ моль}_{\text{CO}_2} \text{ моль}_{\text{N}}^{-1}$. Влияние влаги исследовано в системе потока с неподвижным слоем с имитацией дымового газа, содержащего 15 % CO_2 и 4,5 % O_2 в N_2 . Обнаружено, что присутствие влаги значительно увеличило сорбцию CO_2 на ПАА(50)/SBA-15 и значительно улучшило его циклическую стабильность и регенерируемость. По сравнению с ПЭИ/SBA-15, ПАА/SBA-15 обладает лучшей термической стабильностью и более высокой устойчивостью к окислительной деструкции. Однако скорость сорбции CO_2 на сорбенте ПАА(50)/SBA-15 была намного медленнее.

Полимеры с внутренней микропористостью (ПВМ), такие как ПВМ-1 на основе спирибисиндана, являются одними из самых многообещающих материалов для создания газоразделительных мембран с

высокой проницаемостью для потенциального использования в промышленности. Авторами [55] показано, что сверхпроницаемые ПВМ могут быть получены путем сплавления жесткого триптицена с блоком спирибисиндана. ПВМ на их основе и его сополимер с ПВМ-1 (ПВМ-1/спирибисиндантриптицен) становятся сверхпроницаемыми после обработки метанолом ($P_{\text{CO}_2} > 20000$ Баррер). Измерения проницаемости в зависимости от температуры и анализ энтропийного и энергетического вкладов параметров переноса газа показывают, что улучшенная производительность полученных полимеров связана с их высокой жесткостью. Оба полимера показали относительно слабую зависимость от давления в экспериментах по проницаемости смешанного газа до 6 бар, что предполагает потенциальное использование для улавливания CO_2 из дымового газа или для улучшения качества биогаза.

Процессы прямого захвата воздуха (ПЗВ) для извлечения CO_2 из окружающей среды являются уникальными среди химических процессов, поскольку они работают на открытом воздухе с минимальной предварительной обработкой сырья. В работе [56] подробно изучено влияние влажности на окислительную деструкцию твердого сорбента амина, поли(этиленмина) (ПЭИ) на основе Al_2O_3 . Обобщая результаты измерений адсорбции CO_2 , скорости окислительной дегградации, элементного анализа, твердотельного ЯМР и ИК-спектроскопического анализа *in situ* достигается комплексная картина окисления сорбента в ускоренных условиях. Продемонстрировано, что присутствие водяного пара может играть важную роль в ускорении реакций деструкции. Из исследования сделан вывод об идентичности и кинетике образования основных окислительных продуктов, а также о роли(ях) влажности. Данные согласуются с радикальным механизмом автоокислительной деструкции.

Комбинация угольной летучей золы (ЛЗ) и поливинилхлорида (ПВХ) использовалась в работе [57] для гранулирования иммобилизованных аминных сорбентов CO_2 . Гранулирование смесей ЛЗ и 50 % мас тетраэтиленпентамина (ТЭПА) или смеси олигомеров этиленмина ($M_w=423$)/кремнезема (EI₄₂₃-S) с ПВХ привело к образованию жесткой сетки ПВХ/ЛЗ/сорбент. Прочность сетки отчасти обусловлена водородными связями ПВХ с гидроксильными и аминогруппами ЛЗ и сорбента, что подтвердилось данными инфракрасной спектроскопии. Увеличение молекулярной массы ПВХ или содержания ЛЗ повышало прочность материала и снижало улавливание CO_2 . Оптимальный образец, ЛЗ/EI₄₂₃-S (20/80)_ПВХ₆₂ [10 % мас ПВХ₆₂ ($M_w=62000$), 17 % мас ЛЗ], захватил $1,33 \text{ ммоль}^{\text{CO}_2} \text{ г}^{-1}$ и показал прочность $1,42 \text{ МПа}$. В результате реакции между ПВХ и аминами образовывались ионы аммония ($-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2^+$), что уменьшало количество CO_2 , захваченного материалом во время испытания на стабильность. Проблема частично решена путем замены ПВХ₆₂ на ПВХ₆₂, модифицированный п-фенилендиамином, что также увеличило улавливание CO_2 до $1,5 \text{ ммоль}^{\text{CO}_2} \text{ г}^{-1}$.

Четыре мономера типа бис(пиридил)ацетилена и бис[(пиридил)этинил]бензола, содержащие либо 2-

пиридильные, либо 4-пиридильные группы, полимеризуются без катализатора активацией 1,4-бис(бромметил)бензолом в качестве агента кватернизации (АК) с образованием соответствующих сеток типа сопряженного полиэлектролита (СПЭ) [58]. Сетки СПЭ характеризовали элементным анализом, ТГА, ^{13}C ЯМР с использованием техники кросс-поляризации с вращением под магическим углом, ИК, УФ/видимой и фотолюминесцентной спектроскопией. Предложена высокоосшитая структура сетки, содержащая как π -сопряженные цепи полиацетиленового типа, так и ионные цепи чередующегося типа. Согласно элементному анализу, мольное соотношение звеньев, полученных из молекул мономера и молекул АК, близко к единице во всех образцах. Сетки СПЭ на основе 4-пиридиловых мономеров демонстрируют сильную фотолюминесценцию в видимой области после облучения светом с длиной волны 378 нм. Образцы также показывают умеренную эффективность при сорбции CO_2 до $13,6 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ и исключительно высокую эффективность захвата паров этанола до 24,5 мас. % (293 К). Предполагается, что специфические взаимодействия ионной сетки и адсорбированных молекул, а также временное образование пор играют важную роль в процессах сорбции.

Заключение

Настоящий обзор посвящен анализу современных тенденций в области разработки и применения полимерных сорбентов. Отмечено, что преимущественными сегментами их использования являются адсорбция органических соединений, в том числе для медицинских целей, а также концентрирование и отделение металлов и газов.

Анализ многочисленных литературных источников показал, что для адсорбции органических веществ широко и успешно применяются молекулярно-импринтированные полимеры на основе акриловых соединений и их сополимеров, полиимиды и полианилин. Кроме того, перспективным направлением является применение полисилоксанов и других эластомерных композиций вследствие из развитой пористой структуры.

Для адсорбции металлов наибольшее применение нашли также полимеры с импринтированными шаблонами различных молекул, полиакрилаты, полиимины, а также различные соединения на основе каучуков.

В ходе анализа литературы, посвященной полимерным сорбентам, используемым для адсорбции газов, сделать однозначный вывод о предпочтениях исследователей не представляется возможным, так как их внимание сосредоточено на широком спектре химических соединений.

Литература

1. F. Augusto, L. W. Hantao, N. G. S. Mogollon, S. C. G. N. Braga, *Trends in Analytical Chemistry*, **43**, 14-23 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.08.012>.
2. Ю. А. Тунакова, Е. С. Мухаметшина, Ю. А. Шмакова, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 96-100 (2011).
3. Ю. А. Тунакова, Р. А. Файзуллина, Ю. А. Шмакова, *Вестник Казанского технологического университета*, **5**, 57-61 (2011).
4. C. F. Poole, *Trends in Analytical Chemistry*, **22**, 6, 362-373 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00605-8](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00605-8).
5. F. Lanza, B. Sellergren, *Chromatographia*, **53**, 599-611 (2001). <https://doi.org/10.1007/BF02493006>.
6. D. Li, X. Qiao, J. Lu, Z. Xu, *Advances in Polymer Technology*, **37**, 4, Article 21745 (2018). <https://doi.org/10.1002/adv.21745>.
7. M. Kechagia, V. Samanidou, A. Kabir, K. G. Furton, *Journal of Separation Science*, **41**, 723-731 (2018). <https://doi.org/10.1002/jssc.201701205>.
8. M. Zarejousheghani, S. Schrader, M. Moder, M. Schmidt, H. Borsdorf, *Journal of Molecular Recognition*, **31**, Article e2629 (2018). <https://doi.org/10.1002/jmr.2629>.
9. R. Ardekani, S. Borhani, B. Rezaei, *Polymer International*, **69**, 9, 780-793 (2020). <https://doi.org/10.1002/pi.6013>.
10. L. Szajnecki, B. Gawdzik, *Polymers for Advanced Technologies*, **30**, 7, 1595-1604 (2019). <https://doi.org/10.1002/pat.4590>.
11. Z. Meng, Z. Liu, J. Fan, J. Li, W. Zhou, H. Gao, R. Lu, *Journal of Separation Science*, **44**, 20, 3830-3839 (2021). <https://doi.org/10.1002/jssc.202100502>.
12. Z. Liu, Z. Meng, J. Fan, J. Li, W. Zhou, H. Gao, S. Zhang, R. Lu, *Journal of Separation Science*, **44**, 15, 2957-2964 (2021). <https://doi.org/10.1002/jssc.202100230>.
13. K. Yavir, P. Eor, A. Kloskowski, J. L. Anderson, *Journal of Separation Science*, **44**, 13, 2620-2630 (2021). <https://doi.org/10.1002/jssc.202100119>.
14. A. Mehdinia, H. Haddad, S. Mozaffari, *Journal of Separation Science*, **39**, 17, 3418-3427 (2016). <https://doi.org/10.1002/jssc.201600337>.
15. N. Rattanakunsong, S. Jullakan, J. Plotka-Wasyłka, O. Bunkoed, *Journal of Separation Science*, **45**, 10, 1774-1783 (2022). <https://doi.org/10.1002/jssc.202200041>.
16. S. Tan, K. Saito, M. T. W. Hearn, *Journal of Separation Science*, **44**, 9, 1884-1892 (2021). <https://doi.org/10.1002/jssc.202001188>.
17. S. Choden, D. Deki, S. Maneeratanachot, N. Lehman, E. Kalkornsurapranee, M. Kaewpet, D. Sooksawat, I. Jeerapan, A. Numnuam, P. Kanatharana, P. Thavarungkul, C. Thammakhet-Buranachai, *Separation Science Plus*, **6**, 9, Article 2300005 (2023). <https://doi.org/10.1002/sscp.202300005>.
18. M. Saraji, M. T. Jafari, M. M. Amooshahi, *Journal of Separation Science*, **41**, 2, 493-500 (2018). <https://doi.org/10.1002/jssc.201700967>.
19. M. Nasiri, H. Ahmadzadeh, A. Amiri, *Journal of Separation Science*, **45**, 13, 2301-2309 (2022). <https://doi.org/10.1002/jssc.202100873>.
20. O. Bunkoed, T. Rueankaew, P. Nurerk, P. Kanatharana, *Journal of Separation Science*, **39**, 12, 2332-2339 (2016). <https://doi.org/10.1002/jssc.201600285>.
21. A. R. Ghasvand, L. Ghaedrahmati, N. Heidari, P. R. Haddad, S. Farhadi, *Journal of Separation Science*, **41**, 20, 3910-3917 (2018). <https://doi.org/10.1002/jssc.201800498>.
22. C. Liu, X. Liu, P. J. Marriott, H. Qian, Z. Meng, Z. Yang, R. Lu, H. Gao, W. Zhou, *Journal of Separation Science*, **42**, 8, 1610-1619 (2019). <https://doi.org/10.1002/jssc.201801159>.
23. M. M. Abolghasemi, H. Taheri, M. Jaymand, M. Piryaeei, *Separation Science Plus*, **1**, 3, 202-208 (2018). <https://doi.org/10.1002/sscp.201700036>.
24. M. Saraji, A. K. Behbahan, *Journal of Separation Science*, **39**, 18, 3616-3623 (2016). <https://doi.org/10.1002/jssc.201600056>.
25. X. Tan, P. Dewapriya, P. Prasad, Y. Chang, X. Huang, Y. Wang, X. Gong, T. E. Hopkins, C. Fu, K. V. Thomas, H. Peng, A. K. Whittaker, C. Zhang, *Angewandte Chemie*, **134**,

- Article e202213071 (2022).
<https://doi.org/10.1002/anie.202213071>.
26. G. Huang, M. Su, W. Zhang, Y. Liu, C. Chen, S. Li, *Journal of Separation Science*, **45**, 3, 760-770 (2022).
 27. M. Gomar, H. A. Panahi, E. Pournamdari, *Chemistry Select*, **3**, 2571-2577 (2018).
 28. F. Khalilian, S. Ahmadian, *Journal of Separation Science*, **39**, 1500-1508 (2016).
<https://doi.org/10.1002/jssc.201501392>.
 29. B. Ebrahimi, S. Mozaffari, S. Mohammadiazar, *Journal of Separation Science*, **45**, 13, Article 2201031 (2023).
<https://doi.org/10.1002/jssc.202201031>.
 30. J. Li, X. Hu, P. Guan, X. Zhang, L. Qian, N. Zhang, C. Du, R. Song, *Journal of Separation Science*, **39**, 10, 1863-1872 (2016). <https://doi.org/10.1002/jssc.201600055>.
 31. M. Woznica, P. Lulinski, *Journal of Separation Science*, **42**, 7, 1412-1422 (2019).
<https://doi.org/10.1002/jssc.201801101>.
 32. M. Peyrovi, M. Hadjmohammadi, I. Saeidi, *Biomedical Chromatography*, **33**, 1, Article e4404 (2019).
<https://doi.org/10.1002/bmc.4404>.
 33. Y. Gorbani, H. Yilmaz, H. Basan, *Luminescence*, **32**, 8, 1391-1397 (2017). <https://doi.org/10.1002/bio.3335>.
 34. J. A. W. Jong, Y. Guo, D. Hazenbrink, S. Douka, D. Verdjik, J. van der Zwan, K. Houben, M. Baldus, K. C. Scheiner, R. Dalebout, M. C. Verhaar, R. Smakman, W. E. Hennink, K. G. F. Gerritsen, C. F. van Nostrum, *Macromolecular Bioscience*, **20**, Article 1900396 (2020).
<https://doi.org/10.1002/mabi.201900396>.
 35. H. Molavi, M. Zamani, M. Aghajanzadeh, H. K. Manjili, H. Danafar, A. Shojaei, *Applied Organometallic Chemistry*, **32**, 4, Article e4221 (2018). <https://doi.org/10.1002/aoc.4221>.
 36. S. A. Haeri, S. Abbasi, S. Sajjadifar, *Electrophoresis*, **38**, 21, 2765-2770 (2017).
<https://doi.org/10.1002/elps.201700245>.
 37. A. Aghakhani, A. Ghanbari, A. Haghighi Asl, A. Khanlarkhani, *Separation Science Plus*, **4**, 1, 36-44 (2021).
<https://doi.org/10.1002/sscp.202000071>.
 38. H. He, Q. Gan, C. Feng, *Journal of Applied Polymer Science*, Article 45165 (2017).
<https://doi.org/10.1002/app.45165>.
 39. A. Aravind, B. Mathew, *Polymer International*, **67**, 1595-1604 (2018). <https://doi.org/10.1002/pi.5683>.
 40. A. Rahmaninia, Y. Mansoori, F. Nasiri, *Polymers Advanced Technologies*, **29**, 1988-2001 (2018).
<https://doi.org/10.1002/pat.4307>.
 41. M. Hosseinzadeh, N. Noroozi Pesyan, P. Najafi Moghadam, *Advances in Polymer Technology*, **37**, 2, Article 21685 (2018). <https://doi.org/10.1002/adv.21685>.
 42. F. Saltan, G. Murat Saltan, *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, Article 52639 (2022).
<https://doi.org/10.1002/app.52639>.
 43. A. A. Alwattar, A. Haddad, J. Moore, M. Alshareef, C. Bartlam, A. W. Woodward, L. S. Natrajan, S. G. Yeates, P. Quayle, *Polymer International*, **70**, 59-72 (2021).
<https://doi.org/10.1002/pi.6086>.
 44. D. Saraydin, E. S. Yildirim, E. Karadag, O. Guven, *Advances in Polymer Technology*, **37**, 3, 822-829 (2018).
<https://doi.org/10.1002/adv.21725>.
 45. M. N. Gorbunova, T. D. Batueva, *Polymers Advanced Technologies*, **28**, 152-158 (2017).
<https://doi.org/10.1002/pat.3869>.
 46. A. Abbasi, S. Amirshakeri, M. Najafi, H. Shahbaazi, *Chemistry Select*, **3**, 5480-5485 (2018).
<https://doi.org/10.1002/slct.201800061>.
 47. Q. Wang, B. W. Kail, W. C. Wilfong, F. Shi, T. J. Tarka, M. L. Gray, *ChemPlusChem*, **85**, 1, 130-136 (2020).
<https://doi.org/10.1002/cplu.201900695>.
 48. D. V. Nesterov, L. S. Molochnikov, O. V. Korjakova, M. I. Kodess, M. A. Ezhikova, A. V. Pestov, *Journal of Applied Polymer Science*, **133**, 39, Article 43939 (2016).
<https://doi.org/10.1002/app.43939>.
 49. S. D. Kirupha, R. Narayanamy, M. Sornalatha, S. Sivanesan, L. Ravikumar, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **95**, 5, 944-953 (2017).
<https://doi.org/10.1002/cjce.22783>.
 50. C. Dong, J. Gao, Y. Zhao, T. T. Ma, Y. He, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **224**, 11, Article 2300002 (2023).
<https://doi.org/10.1002/macp.202300002>.
 51. S. A. Jasim, W. K. Abdelbasset, K. Hachem, M. M. Kadhim, G. Yasin, M. A. Obaid, B. A. Hussein, H. A. Lafta, Y. F. Mustafa, Z. H. Mahmoud, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **69**, 7, 1079-1087 (2022).
<https://doi.org/10.1002/jccs.202200013>.
 52. M. Zhang, L. Liu, T. He, G. Wu, P. Chen, *Chemistry - An Asian Journal*, **11**, 12, 1849-1855 (2016).
<https://doi.org/10.1002/asia.201600396>.
 53. P. E. Savas, W. A. Algozeeb, Z. Wang, C. Kittrell, X. Wu, J. N. Hall, T. B. Malloy, P. Bollini, J. M. Tour, *Advanced Sustainable Systems*, **7**, 6, Article 2200436 (2023).
<https://doi.org/10.1002/adsu.202200436>.
 54. D. Wang, X. Wang, C. Song, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, **18**, 22, 3163-3173 (2017). <https://doi.org/10.1002/cphc.201700828>.
 55. C. G. Bezzu, A. Fuoco, E. Esposito, M. Monteleone, M. Longo, J. C. Jansen, G. S. Nichol, N. B. McKeown, *Advanced Functional Materials*, **31**, 37, Article 2104474 (2021).
<https://doi.org/10.1002/adfm.202104474>.
 56. J. S. A. Carneiro, G. Innocenti, H. J. Moon, Y. Guta, L. Proano, C. Sievers, M. A. Sakwa-Novak, E. W. Ping, C. W. Jones, *Angewandte Chemie*, **135**, 24, Article e202302887 (2023). <https://doi.org/10.1002/ange.202302887>.
 57. W. C. Wilfong, M. L. Gray, B. W. Kail, B. H. Howard, *Energy Technology*, **4**, 5, 610-619 (2016).
<https://doi.org/10.1002/ente.201500419>.
 58. T. Faulkner, A. Zukal, J. Brus, J. Zednik, J. Sedlacek, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **217**, 17, 1886-1898 (2016). <https://doi.org/10.1002/macp.201600092>.

References

1. F. Augusto, L. W. Hantao, N. G. S. Mogollon, S. C. G. N. Braga, *Trends in Analytical Chemistry*, **43**, 14-23 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.08.012>.
2. I. Y. A. Tunakova, E. S. Mukhametshina, Y. A. Shmakova, *Herald of Kazan Technological University*, **10**, 96-100 (2011).
3. 2. Yu. A. Tunakova, R. A. Faizullina, Yu. A. Shmakova, *Herald of Kazan Technological University*, **5**, 57-61 (2011).
4. C. F. Poole, *Trends in Analytical Chemistry*, **22**, 6, 362-373 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00605-8](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00605-8).
5. F. Lanza, B. Sellergren, *Chromatographia*, **53**, 599-611 (2001). <https://doi.org/10.1007/BF02493006>.
6. D. Li, X. Qiao, J. Lu, Z. Xu, *Advances in Polymer Technology*, **37**, 4, Article 21745 (2018).
<https://doi.org/10.1002/adv.21745>.
7. M. Kechagia, V. Samanidou, A. Kabir, K. G. Furton, *Journal of Separation Science*, **41**, 723-731 (2018).
<https://doi.org/10.1002/jssc.201701205>.
8. M. Zarejousheghani, S. Schrader, M. Moder, M. Schmidt, H. Borsdorf, *Journal of Molecular Recognition*, **31**, Article e2629 (2018). <https://doi.org/10.1002/jmr.2629>.
9. R. Ardekani, S. Borhani, B. Rezaei, *Polymer International*, **69**, 9, 780-793 (2020). <https://doi.org/10.1002/pi.6013>.
10. L. Szajnecki, B. Gawdzik, *Polymers for Advanced Technologies*, **30**, 7, 1595-1604 (2019).
<https://doi.org/10.1002/pat.4590>.
11. Z. Meng, Z. Liu, J. Fan, J. Li, W. Zhou, H. Gao, R. Lu, *Journal of Separation Science*, **44**, 20, 3830-3839 (2021).
<https://doi.org/10.1002/jssc.202100502>.

12. Z. Liu, Z. Meng, J. Fan, J. Li, W. Zhou, H. Gao, S. Zhang, R. Lu, *Journal of Separation Science*, **44**, 15, 2957-2964 (2021). <https://doi.org/10.1002/jssc.202100230>.
13. K. Yavir, P. Eor, A. Kloskowski, J. L. Anderson, *Journal of Separation Science*, **44**, 13, 2620-2630 (2021). <https://doi.org/10.1002/jssc.202100119>.
14. A. Mehdinia, H. Haddad, S. Mozaffari, *Journal of Separation Science*, **39**, 17, 3418-3427 (2016). <https://doi.org/10.1002/jssc.201600337>.
15. N. Rattanakunsong, S. Jullakan, J. Plotka-Wasyłka, O. Bunkoed, *Journal of Separation Science*, **45**, 10, 1774-1783 (2022). <https://doi.org/10.1002/jssc.202200041>.
16. S. Tan, K. Saito, M. T. W. Hearn, *Journal of Separation Science*, **44**, 9, 1884-1892 (2021). <https://doi.org/10.1002/jssc.202001188>.
17. S. Choden, D. Deki, S. Maneeratanachot, N. Lehman, E. Kalkornsuraprane, M. Kaewpet, D. Sooksawat, I. Jeerapan, A. Numnuam, P. Kanatharana, P. Thavarungkul, C. Tham-makhet-Buranachai, *Separation Science Plus*, **6**, 9, Article 2300005 (2023). <https://doi.org/10.1002/sscp.202300005>.
18. M. Saraji, M. T. Jafari, M. M. Amooshahi, *Journal of Separation Science*, **41**, 2, 493-500 (2018). <https://doi.org/10.1002/jssc.201700967>.
19. M. Nasiri, H. Ahmadzadeh, A. Amiri, *Journal of Separation Science*, **45**, 13, 2301-2309 (2022). <https://doi.org/10.1002/jssc.202100873>.
20. O. Bunkoed, T. Rueankaew, P. Nurerk, P. Kanatharana, *Journal of Separation Science*, **39**, 12, 2332-2339 (2016). <https://doi.org/10.1002/jssc.201600285>.
21. A. R. Ghiasvand, L. Ghaedrahmati, N. Heidari, P. R. Haddad, S. Farhadi, *Journal of Separation Science*, **41**, 20, 3910-3917 (2018). <https://doi.org/10.1002/jssc.201800498>.
22. C. Liu, X. Liu, P. J. Marriott, H. Qian, Z. Meng, Z. Yang, R. Lu, H. Gao, W. Zhou, *Journal of Separation Science*, **42**, 8, 1610-1619 (2019). <https://doi.org/10.1002/jssc.201801159>.
23. M. M. Abolghasemi, H. Taheri, M. Jaymand, M. Piryaeei, *Separation Science Plus*, **1**, 3, 202-208 (2018). <https://doi.org/10.1002/sscp.201700036>.
24. M. Saraji, A. K. Behbahan, *Journal of Separation Science*, **39**, 18, 3616-3623 (2016). <https://doi.org/10.1002/jssc.201600056>.
25. X. Tan, P. Dewapriya, P. Prasad, Y. Chang, X. Huang, Y. Wang, X. Gong, T. E. Hopkins, C. Fu, K. V. Thomas, H. Peng, A. K. Whittaker, C. Zhang, *Angewandte Chemie*, **134**, Article e202213071 (2022). <https://doi.org/10.1002/anie.202213071>.
26. G. Huang, M. Su, W. Zhang, Y. Liu, C. Chen, S. Li, *Journal of Separation Science*, **45**, 3, 760-770 (2022).
27. M. Gomar, H. A. Panahi, E. Pournamdari, *Chemistry Select*, **3**, 2571-2577 (2018).
28. F. Khalilian, S. Ahmadian, *Journal of Separation Science*, **39**, 1500-1508 (2016). <https://doi.org/10.1002/jssc.201501392>.
29. B. Ebrahimi, S. Mozaffari, S. Mohammadiazar, *Journal of Separation Science*, **46**, 13, Article 2201031 (2023). <https://doi.org/10.1002/jssc.202201031>.
30. J. Li, X. Hu, P. Guan, X. Zhang, L. Qian, N. Zhang, C. Du, R. Song, *Journal of Separation Science*, **39**, 10, 1863-1872 (2016). <https://doi.org/10.1002/jssc.201600055>.
31. M. Woznica, P. Lulinski, *Journal of Separation Science*, **42**, 7, 1412-1422 (2019). <https://doi.org/10.1002/jssc.201801101>.
32. M. Peyrovi, M. Hadjmohammadi, I. Saeidi, *Biomedical Chromatography*, **33**, 1, Article e4404 (2019). <https://doi.org/10.1002/bmc.4404>.
33. Y. Gorbani, H. Yilmaz, H. Basan, *Luminescence*, **32**, 8, 1391-1397 (2017). <https://doi.org/10.1002/bio.3335>.
34. J. A. W. Jong, Y. Guo, D. Hazenbrink, S. Douka, D. Verdijk, J. van der Zwan, K. Houben, M. Baldus, K. C. Scheiner, R. Dalebout, M. C. Verhaar, R. Smakman, W. E. Hennink, K. G. F. Gerritsen, C. F. van Nostrum, *Macromolecular Bioscience*, **20**, Article 1900396 (2020). <https://doi.org/10.1002/mabi.201900396>.
35. H. Molavi, M. Zamani, M. Aghajanzadeh, H. K. Manjili, H. Danafar, A. Shojaei, *Applied Organometallic Chemistry*, **32**, 4, Article e4221 (2018). <https://doi.org/10.1002/aoc.4221>.
36. S. A. Haeri, S. Abbasi, S. Sajjadifar, *Electrophoresis*, **38**, 21, 2765-2770 (2017). <https://doi.org/10.1002/elps.201700245>.
37. A. Aghakhani, A. Ghanbari, A. Haghighi Asl, A. Khan-larkhani, *Separation Science Plus*, **4**, 1, 36-44 (2021). <https://doi.org/10.1002/sscp.202000071>.
38. H. He, Q. Gan, C. Feng, *Journal of Applied Polymer Science*, Article 45165 (2017). <https://doi.org/10.1002/app.45165>.
39. A. Aravind, B. Mathew, *Polymer International*, **67**, 1595-1604 (2018). <https://doi.org/10.1002/pi.5683>.
40. A. Rahmaninia, Y. Mansoori, F. Nasiri, *Polymers Advanced Technologies*, **29**, 1988-2001 (2018). <https://doi.org/10.1002/pat.4307>.
41. M. Hosseinzadeh, N. Noroozi Pesyan, P. Najafi Moghadam, *Advances in Polymer Technology*, **37**, 2, Article 21685 (2018). <https://doi.org/10.1002/adv.21685>.
42. F. Saltan, G. Murat Saltan, *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, Article 52639 (2022). <https://doi.org/10.1002/app.52639>.
43. A. A. Alwattar, A. Haddad, J. Moore, M. Alshareef, C. Bartlam, A. W. Woodward, L. S. Natrajan, S. G. Yeates, P. Quayle, *Polymer International*, **70**, 59-72 (2021). <https://doi.org/10.1002/pi.6086>.
44. D. Saraydin, E. S. Yildirim, E. Karadag, O. Guven, *Advances in Polymer Technology*, **37**, 3, 822-829 (2018). <https://doi.org/10.1002/adv.21725>.
45. M. N. Gorbunova, T. D. Batueva, *Polymers Advanced Technologies*, **28**, 152-158 (2017). <https://doi.org/10.1002/pat.3869>.
46. A. Abbasi, S. Amirshakeri, M. Najafi, H. Shahbaazi, *Chemistry Select*, **3**, 5480-5485 (2018). <https://doi.org/10.1002/slct.201800061>.
47. Q. Wang, B. W. Kail, W. C. Wilfong, F. Shi, T. J. Tarka, M. L. Gray, *ChemPlusChem*, **85**, 1, 130-136 (2020). <https://doi.org/10.1002/cplu.201900695>.
48. D. V. Nesterov, L. S. Molochnikov, O. V. Korjakova, M. I. Kodess, M. A. Ezhikova, A. V. Pestov, *Journal of Applied Polymer Science*, **133**, 39, Article 43939 (2016). <https://doi.org/10.1002/app.43939>.
49. S. D. Kirupha, R. Narayanasamy, M. Sornalatha, S. Sivanesan, L. Ravikumar, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **95**, 5, 944-953 (2017). <https://doi.org/10.1002/cjce.22783>.
50. C. Dong, J. Gao, Y. Zhao, T. T. Ma, Y. He, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **224**, 11, Article 2300002 (2023). <https://doi.org/10.1002/macp.202300002>.
51. S. A. Jasim, W. K. Abdelbasset, K. Hachem, M. M. Kadhim, G. Yasin, M. A. Obaid, B. A. Hussein, H. A. Lafta, Y. F. Mustafa, Z. H. Mahmoud, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **69**, 7, 1079-1087 (2022). <https://doi.org/10.1002/jccs.202200013>.
52. M. Zhang, L. Liu, T. He, G. Wu, P. Chen, *Chemistry - An Asian Journal*, **11**, 12, 1849-1855 (2016). <https://doi.org/10.1002/asia.201600396>.
53. P. E. Savas, W. A. Algozeeb, Z. Wang, C. Kittrell, X. Wu, J. N. Hall, T. B. Malloy, P. Bollini, J. M. Tour, *Advanced Sustainable Systems*, **7**, 6, Article 2200436 (2023). <https://doi.org/10.1002/adsu.202200436>.
54. D. Wang, X. Wang, C. Song, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, **18**, 22, 3163-3173 (2017). <https://doi.org/10.1002/cphc.201700828>.

55. C. G. Bezzu, A. Fuoco, E. Esposito, M. Monteleone, M. Longo, J. C. Jansen, G. S. Nichol, N. B. McKeown, *Advanced Functional Materials*, **31**, 37, Article 2104474 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202104474>.
56. J. S. A. Carneiro, G. Innocenti, H. J. Moon, Y. Guta, L. Proano, C. Sievers, M. A. Sakwa-Novak, E. W. Ping, C. W. Jones, *Angewandte Chemie*, **135**, 24, Article e202302887 (2023). <https://doi.org/10.1002/ange.202302887>.
57. W. C. Wilfong, M. L. Gray, B. W. Kail, B. H. Howard, *Energy Technology*, **4**, 5, 610-619 (2016). <https://doi.org/10.1002/ente.201500419>.
- T. Faulkner, A. Zukal, J. Brus, J. Zednik, J. Sedlacek, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **217**, 17, 1886-1898 (2016). <https://doi.org/10.1002/macp.201600092>

© **Х. С. Абзальдинов** – канд. хим. наук, доц. каф. ТПМ КНИТУ, abzaldinov@mail.ru, **Ш. А. Кадилова** – д-р хим. наук, проф., декан химического факультета, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан, sh.kadirova@nuu.uz, **М. А. Махкамов** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой химии полимеров, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан, m.mahkamov@nuu.uz, **Д. А. Гафурова** – д-р хим. наук, проф. кафедры химии полимеров, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан, d.gafurova@nuu.uz, **Ю. А. Тунакова** – д-р хим. наук, проф., заведующая кафедрой общей химии и экологии, КНИТУ-КАИ, **Х. М. Ярошевская** – канд. хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, КНИТУ, **Ю. М. Казаков** д-р техн. наук, ректор, КНИТУ, **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., директор Института полимеров, заведующий кафедрой ТПМ, КНИТУ.

© **Kh. S. Abzaldinov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of Plastics Technologies Department, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, abzaldinov@mail.ru, **Sh. A. Kadirova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Dean of Faculty of Chemistry, Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan (Mirzo Ulugbek NUU), Tashkent, Uzbekistan, sh.kadirova@nuu.uz, **M. A. Makhkamov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of Chemistry of Polymers Department, Mirzo Ulugbek NUU, m.mahkamov@nuu.uz, **D. A. Gafurova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Chemistry of Polymers Department, Mirzo Ulugbek NUU, d.gafurova@nuu.uz, **Yu. A. Tunakova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of Department of General Chemistry and Ecology, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev, Kazan, Russia; **Kh. M. Yaroshevskaya** – PhD, Professor of Physical and Colloid Chemistry Department, KNRTU; **Yu. M. Kazakov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Rector, KNRTU; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Director of Institute of Polymers, Head of Plastics Technologies Department, KNRTU.

**Н. И. Черкашина, Д. В. Пушкарская, Д. А. Рыжих,
Р. А. Любушкин**

ВЛИЯНИЕ ВОДНОЙ И СПИРТОВОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ключевые слова: метилметакрилат, суспензионная полимеризация, коллоидные частицы, мономер, инициатор, дисперсность системы.

В данной работе изучено воздействие химических свойств жидких сред на процесс суспензионной полимеризации метилметакрилата и размер образующихся коллоидных частиц под тепловым воздействием повышенных температур и физическим ускорением процесса. Процесс суспензионной полимеризации на основе метилметакрилата рассмотрен в водной среде (H₂O) и в спиртовой среде, а именно, в этиловом спирте (CH₃CH₂OH) при одинаковых параметрах: температуре нагрева раствора, давлении, влажности воздуха и температуре окружающей среды в лаборатории. Представлены результаты измерений дисперсности образованных коллоидных частиц в процессе полимеризации в каждой среде. Каждые 10 мин. из раствора отбиралась проба для сравнительного анализа. Размеры коллоидных частиц определяли с использованием прибора для анализа размера частиц Zetatrac компании Microtrac Inc. (Монтгомеривилле, штат Пенсильвания, США). Проведен сравнительный анализ показателей конверсии мономера в различных средах расчетным методом в разные временные отрезки эксперимента. Размер частиц в первые 10 мин. в водной среде составляет 0,121 мкм, что в 30 раз больше размера коллоидной частицы в спиртовой среде в то же время. По результатам проведенного исследования процесс конверсии мономера метилметакрилата проходит согласно трем периодам Харкинсона, в водной среде эффективность конверсии больше на 8 %, чем в среде с этиловым спиртом. Также в водной среде скорость процесса образования коллоидных частиц выше и молекулярная масса коллоидных частиц больше в любой временной промежуток. Процесс образования коллоидных частиц в спиртовой суспензии проходит более плавно. Резкое увеличение молекулярной массы наблюдается после 3,5 часов от начала эксперимента.

**N. I. Cherkashina, D. V. Pushkarskaya, D. A. Ryzhikh,
R. A. Lyubushkin**

INFLUENCE OF AQUEOUS AND ALCOHOL ENVIRONMENT ON THE PROCESS OF SUSPENSION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

Keywords: methyl methacrylate, suspension polymerization, colloidal particles, monomer, initiator, dispersibility of the system.

In this work, the effect of the chemical properties of liquid media on the process of suspension polymerization of methyl methacrylate and the size of the resulting colloidal particles under the thermal effect of elevated temperatures and physical acceleration of the process are studied. The process of suspension polymerization based on methyl methacrylate is considered in an aqueous medium (H₂O) and in an alcohol medium, namely, in ethyl alcohol (CH₃CH₂OH) under the same parameters: solution heating temperature, pressure, air humidity and ambient temperature in the laboratory. The results of measuring the dispersion of the formed colloidal particles during polymerization in each medium are presented. Every 10 min. a sample was taken from the solution for comparative analysis. The sizes of colloidal particles were determined using a Zetatrac particle size analyzer from Microtrac Inc. (Montgomeryville, Pennsylvania, USA). A comparative analysis of the monomer conversion rates in different media was carried out using the calculation method at different time intervals of the experiment. Particle size in the first 10 min. in an aqueous medium is 0.121 μm, which is 30 times larger than the size of a colloidal particle in an alcohol medium at the same time. According to the results of the study, the conversion process of methyl methacrylate monomer occurs according to three Harkinson periods, in an aqueous medium, the conversion efficiency is 8% higher than in a medium with ethyl alcohol. Also, in an aqueous medium, the rate of the process of colloidal particle formation is higher and the molecular weight of colloidal particles is higher at any time interval. The process of colloidal particle formation in an alcohol suspension occurs more smoothly. A sharp increase in molecular weight is observed after 3.5 hours from the beginning of the experiment.

Введение

Отрасль производства высокомолекулярных соединений на основе полиметилметакрилата (ПММА) стремительно развивается в области химической промышленности [1]. Изучение окислительно-восстановительных систем, инициирующих радикальную полимеризацию в различных средах, за счет невысокой энергии активации образования радикалов при умеренных температурах, в современном мире по-прежнему занимает важную часть в научных исследованиях [2]. Разработки ученых направлены на получение

устойчивых монодисперсных коллоидных частиц, с определенно упорядоченной структурой [3-7]. Наибольший интерес представляет изучение разветвленных полимеров на основании мультифункциональных метакрилатов с реакционными связями С=C. Такие полимеры обладают способностью снижать показатель вязкости всей композиционной системы в процессе суспензионной полимеризации. Процесс запускается с добавления мономера в жидкость, с образованием суспензии [8-10]. В суспензию добавляется инициатор, который способствует процессу химического инициирования, а именно, разложение

перекиси бензоила с дальнейшим присоединением к молекуле MMA образовавшегося свободного радикала (рис.1.). Главным преимуществом метода проведения свободнорадикальной суспензионной полимеризации является достижение высоких скоростей процесса и получение высокомолекулярного полимера за счет быстрого отделения распространяющихся цепей друг от друга. Свободный радикал образуется из растворимого инициатора, присоединяется к связи C=C и образует радикальную связь вида (R-CH₂-СХУ·). Образовавшийся радикал может взаимодействовать с другими молекулами мономера, образуя в процессе длинные цепи до тех пор, пока не потеряется активный радикальный центр в результате объединения с другими цепями [11,12]. Процесс происходит стремительно с большим выделением тепла за счет низкой энергии активации. Вследствие короткого жизненного цикла радикалов далее следует обрыв цепи с гибелью активных радикальных центров [13].

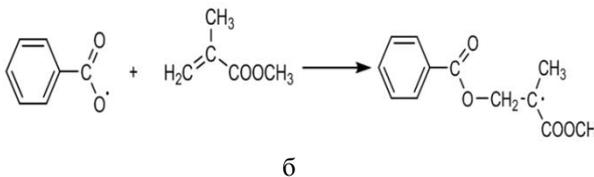
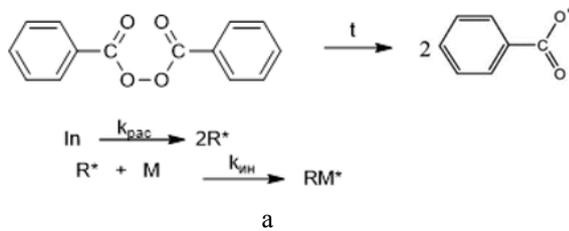


Рис. 1 – Схема разложения перекиси бензоила с присоединением свободного радикала (а), присоединение свободного радикала к молекуле MMA (б)

Fig. 1 – Scheme of decomposition benzoyl peroxide with free radical attachment (a), free radical attachment to the MMA molecule (b)

Скорость первой реакции определяется по формуле (1) и (2):

$$V_{ин} = K_{ин} [I] \quad (1)$$

$$K_{ин} = 2k_{рас}f \quad (2)$$

где $k_{рас}$ – константа скорости распада инициатора; f – эффективность иницирования; $[I]$ – концентрация инициатора; $K_{ин}$ – константа скорости иницирования.

Далее идет рост цепи в радикальной полимеризации MMA, в котором последовательно присоединяется молекула мономера к активному центру (рис. 2).

Скорость роста цепи выражается формулой (3):

$$V_p = K_p [R^*][M] \quad (3)$$

где V_p – скорость роста цепи; k_p – константа скорости роста; $[R^*]$ и $[M]$ – концентрации активного центра и мономера соответственно.

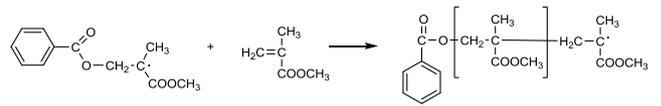


Рис. 2 – Схема роста цепи радикальной полимеризации

Fig. 2 – Schematic of chain growth of radical polymerization

Далее следует обрыв цепи. При радикальной полимеризации MMA возможны следующие виды обрыва цепи (рис. 3.):

– рекомбинация – соединение двух макрорадикалов между собой, при котором удваивается молекулярная масса;

– диспропорционирование – в процессе диспропорционирования молекулярная масса не изменяется.

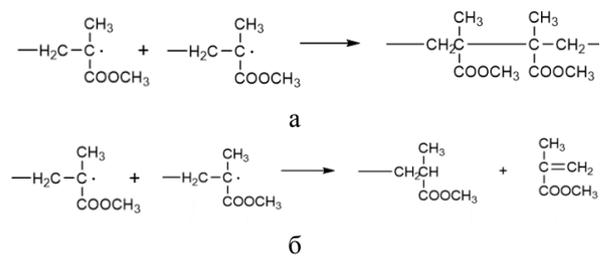


Рис. 3 - Схема обрыва цепи: рекомбинация (а), диспропорционирование (б)

Fig. 3 – Chain breakage scheme: recombination (a), disproportionation (b)

Стадию обрыва можно выразить формулой (4), скорость реакции обрыва цепи (5):

$$R_n^* + R_m^* \xrightarrow{k_0} R_i - R_j \quad (4)$$

$$V_0 = K_0 [R_n^*]^2 \quad (5)$$

где K_0 – константа скорости обрыва цепи; $[R_n^*]$ – концентрации макрорадикалов.

Суспензионная полимеризация представляет собой процесс производства полимеров, при котором мономеры растворены в жидкой фазе, а полимеры образуются в виде частиц, которые не связаны с жидкой фазой. Это позволяет достичь ряда преимуществ перед другими методами свободнорадикальной полимеризации:

– равномерное распределение мономеров: в суспензионной полимеризации мономеры равномерно распределены по всей частице полимера, что позволяет получить полимеры с высокими физико-химическими свойствами;

– в результате суспензионной полимеризации остаточные мономеры практически отсутствуют, что обеспечивает высокую чистоту получаемых полимеров;

– суспензионная полимеризация позволяет получать полимеры с высокой производительностью, что снижает стоимость производства;

– упрощение технологического процесса: суспензионная полимеризация не требует использования дополнительных агентов, таких как

инициаторы или модификаторы, что упрощает технологический процесс;

- минимальное образование диффузионных трещин, что обеспечивает высокую прочность получаемых полимеров.

- суспензионная полимеризация позволяет получать полимеры с высокой плотностью, что обеспечивает высокие механические свойства.

- упрощение переработки: суспензионная полимеризация позволяет получать полимеры, которые легко поддаются переработке, что обеспечивает эффективность использования ресурсов;

- улучшение термостабильности: суспензионная полимеризация может улучшать термостабильность полимеров, поскольку мономеры диспергируются в жидкой фазе, что уменьшает возможность образования центров кристаллизации;

- суспензионная полимеризация позволяет получать полимеры с сочетанием свойств, которые не могут быть получены при других методах полимеризации, таких как полимеризация в растворе или в газовой фазе;

- суспензионная полимеризация позволяет легко модифицировать свойства полимеров, изменяя условия полимеризации, такие как температура, давление и концентрация мономеров;

- суспензионная полимеризация может использоваться для получения наночастиц полимеров;

- суспензионная полимеризация позволяет получать гидрофобные и гидрофильные полимеры, которые имеют важное значение в биотехнологии и медицине [14,15].

Данный способ проведения процесса полимеризации позволяет получать полимеры с уникальными свойствами и структурами.

Целью работы является изучение влияния водной и спиртовой среды на размер образующихся коллоидных частиц в процессе суспензионной полимеризации метилметакрилата при воздействии повышенных температур.

Материалы и методы исследования

Основными составляющими процесса суспензионной полимеризации являются: компонент, представляющий собой в данном случае жидкую среду; раствор, содержащий мономер и для инициирования процесса необходим растворимый свободнорадикальный инициатор. Для проведения сравнительного анализа использовали две жидкие среды, воду (H₂O) и этиловый спирт (CH₃CH₂OH) х.ч., с плотностью 0,78 г/см³ и температурой кипения 78,4 °С, в качестве мономера использовали метилметакрилат (C₅O₂H₈) с плотностью 0,94 г/см³ и температурой кипения 101 °С представляющий собой сложный эфир метилового спирта (CH₄O) и метакриловой кислоты (C₄H₆O₂), а в качестве инициатора используют наиболее распространенный, выгодный, органический пероксид – бензоилпероксид (C₁₄H₁₀O₄) с плотностью 1,334 г/см³ и температурой плавления 106 °С, который наиболее эффективен в диапазоне

температур реакций 65 – 95 °С (таблица 1). Параметры проведения исследования, такие как, давление, температура окружающей среды в рабочем помещении, влажность воздуха были идентичными друг другу. Компоненты соединяли между собой, далее суспензию в колбе помещали на магнитную мешалку AMTAST PRO (г. Лейкленд, штат Флорида, США), процесс полимеризации ускоряли повышением температуры до 100 °С и увеличением скорости перемешивания раствора магнитной лопастной мешалкой до 600 об./мин. для равномерного перемешивания эмульсии. Этанол, содержащий несколько процентов воды, способен растворять низкомолекулярный полимер. Этиловый спирт является одним из экологически чистых, малотоксичных, доступных и дешевых проявителей ПММА в электронно-лучевой литографии [16].

Размеры коллоидных частиц определяли с использованием прибора для анализа размера частиц Zetatrac компании Microtrac Inc. (Монтгомеривилле, штат Пенсильвания, США).

Таблица 1 – Компоненты для суспензионной полимеризации

Table 1 – Components for suspension polymerization

Компонент	1 раствор	2 раствор
Жидкая фаза	Дистиллированная вода (H ₂ O)	Этиловый спирт (CH ₃ CH ₂ OH)
Мас. %	1	1
Мономер	Метилметакрилат (C ₅ O ₂ H ₈)	
Мас. %	1	1
Инициатор	Бензоилпероксид (C ₁₄ H ₁₀ O ₄)	
Мас. %	0,06	0,06

Результаты и их обсуждение

Процесс полимеризации осуществляли в три этапа, определяется тремя интервалами. Первый интервал характеризуется периодом, когда начинаются образовываться зародыши частиц. Конверсия данного периода примерно от 0 до 5 %. Во втором интервале частицы растут, их состояние определяется как стабильное в дальнейшем процессе полимеризации. На втором этапе скорость процесса постоянная, а конверсия достигает 40%. В третьем интервале скорость процесса наибольшая, пока не израсходован мономер, далее наблюдается ее замедление [17]. Конверсия достигает критического значения в момент, когда система из жидкого и текучего состояния переходит в состояние с равновесным модулем упругости [18].

Конверсию в каждый момент времени рассчитывали по формуле (6):

$$X[t] = ([M_0] - [M])/[M_0] \cdot 100\%, \quad (6)$$

где [M₀] и [M] мольная концентрация мономера в начальный момент и в момент времени t [19].

Результаты практических исследований степени конверсии мономера в разных жидкостях представлены таблице 2.

Таблица 2 – Показатель конверсии мономера

Table 2 – Monomer conversion rate

Время, мин.	Конверсия мономера в воде (H ₂ O), %	Конверсия мономера в этиловом спирте (CH ₃ CH ₂ OH), %
0	0	0
30	4	1
60	5	2
90	25	21
120	30	27
150	60	56
180	65	64
210	73	69
240	82	76
270	84	79
300	90	82

В таблице 3 представлены результаты измерений дисперсности коллоидных частиц в процессе полимеризации. Каждые 10 мин. из раствора отбиралась проба для сравнительного анализа и проверялась на приборе Zetatracs.

Таблица 3 – Размер образовавшихся коллоидных частиц

Table 3 – Size of colloidal particles formed

Время, мин.	Размер частиц в воде (H ₂ O), мкм	Размер частиц в этиловом спирте (CH ₃ CH ₂ OH), мкм
0	0	0
10	0,121	0,004
20	0,234	0,004
30	0,305	0,004
40	0,438	0,004
50	0,522	0,004
60	0,522	0,004
70	0,589	0,004
80	0,605	0,004
90	0,611	0,004
100	0,620	0,008
120	0,625	0,008
130	0,636	0,008
140	0,643	0,008
150	0,649	0,009
160	0,666	0,061
170	0,678	0,064
180	0,684	0,064
190	0,703	0,064
200	0,707	0,064
210	0,712	0,067
220	0,734	0,067
230	0,735	0,071
240	0,736	0,071
250	0,744	0,071
260	0,760	0,426
270	0,763	0,426
280	0,794	0,708
290	0,830	0,784
300	0,889	0,814

Размер микрочастиц увеличивается с ростом концентрации полимера, за счет объединения макромолекул в более крупные частицы.

Заключение

Таким образом, в ходе исследования было изучено воздействие жидкой среды (воды и спирта) на процесс суспензионной полимеризации метилметакрилата, а именно показатель конверсии и размер образующихся коллоидных частиц в ходе химических реакций. По результатам сравнительного анализа показателей конверсии мономера установлено, что в водной среде показатель конверсии мономера незначительно (на 8 %) превышает показатель конверсии мономера в этиловом спирте, за счет наибольшего коэффициента диффузии в воде. Процесс происходит согласно всем трем интервалам Харкинсона. Резкое увеличение скорости реакции происходит в период времени 2,5 часа и планомерно прогрессирует до окончания эксперимента. Размер частиц в первые 10 мин. в водной среде составляет 0,121 мкм, что в 30 раз больше размера коллоидной частице в спиртовой среде в то же время. Размер частиц увеличивается с ростом концентрации полимера в растворе за счет дальнейшего объединения макромолекул в более крупные частицы. По окончании исследования разница в размерах частиц уже не такая значительная. Гидрофобные взаимодействия метильных групп спиртов с метильными группами полимера также уменьшают взаимодействия фрагментов макромолекул. Предполагается, что гидрофобные взаимодействия играют роль «смазки», уменьшая потенциальный барьер вращения и перемещения соседних фрагментов относительно друг друга. Для получения частиц с большей молекулярной массой предпочтительнее использовать метод суспензионной полимеризации в водной среде. Так как водная среда более полярна, чем спиртовая, и в воде образуются более сильные водородные связи с полимерными группами. Для более детальных исследований кинетических аспектов процесса или изменений параметров контроля предпочтительнее использовать суспензионную полимеризацию мономера в спиртовой эмульсии, так как процесс осуществляется более планомерно и резкий рост частиц наблюдается только на момент времени 260 минут.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России № FZWN-2024-0001 с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

Литература

- Б.А. Брыков, А. Г. Лопатин, Д. П. Вент, *Успехи в химии и химической технологии*, **11**, 23-25 (2019).
- Н. А. Джафарова, С. М. Аббасова, А. А. Джафарова, Р.Н. Шафиева, А.Ш. Алиева, М. Ф. Абасов, *Вестник Технологического университета*, **25**, 2. 10-13 (2022).
- А.И. Юраш, *Science Time*, **6**,66, 141-142 (2019).
- С. А. Бисанова, *Вестник магистратуры*, **12**,1, 10-12 (2017).
- Пат. Российская Федерация 2472832 С2 (2013).

6. Д. Р. Латыпов, А. В. Клинов, А. Р. Фазлыев, *Вестник Технологического университета*, **27**, 5, 72-76 (2024).
7. R.A. Lyubushkin, N.I. Cherkashina, D.V. Pushkarskaya, D.S. Matveenko, A.S. Shcherbakov, Y.S. Ryzhkova, *ChemEngineering*, **7**, 8. (2023).
8. Б. Б. Троицкий, А. А. Локтева, В. Н. Денисова, М.А. Новикова, А.Н. Конев, И.Л. Федюшкин, *Журнал прикладной химии*, **89**, 7, 942-946 (2016).
9. И. А. Новиков, Я. С. Выгодский, М. А. Ваниев, Т.В. Волкова, В.А. Лукасик, И.М. Гресь, *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, **48**, 7, 1095-1100 (2006).
10. Н. М. Больбит, Е. А. Дубова, В. Р. Дуфлот, *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, **52**, 7, 1180-1189 (2010).
11. А. Д. Усманова Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы научных исследований: теоретический и практический аспекты» (Волгоград, Россия, 12 марта, 2024). Стерлитамак: АМИ. Волгоград, 2024. С. 94-96.
12. И. А. Грицкова, С. В. Жаченков, С. М. Левачев, Н. И. Прокопов, *Пластические массы*, **6**, 3-11 (2011).
13. И. В. Григорьев, С. А. Мустафина, *Вестник Технологического университета*, **22**, 3, 10-16 (2019).
14. Ш. Р. Шарипов, Г. Н. Шарифов, Н. Абдуллаев, Х. М. Насимов, З. Нормуродов, Ш. Мирзаев, *Universum: химия и биология*, **3**, 81, 79-82 (2021).
15. А. А. Липин, А. В. Шибашов, А. Г. Липин, *Журнал прикладной химии*, **88**, 1, 103-108 (2015).
16. Б. Б. Троицкий, А. А. Локтева, Ю. Е. Беганцова, М. А. Новикова, А. Н. Конев, И.Л. Федюшкин, *Журнал прикладной химии*, **92**, 7, 875-880 (2019).
17. Д.В. Пушкарская, Д.А. Рыжих, Р.А.Любушкин, Н.И.Черкашина, О.А.Фролова VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC CCPM), посвященная 125-летию со дня рождения П.А. Ребиндера (Казань, Россия, Октябрь 23-26, 2023), ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, 2023, С. 176.
18. J.M. Monteiro, F. M. Cunningham, *Biomacromolecules*, **21**, 11, 4377-4378 (2020).
19. Ю.И. Нейн, О.С. Ельцов, М.Ф. Костерина, *Химия и технология высокомолекулярных соединений: учеб.-метод. пособ.* Изд-во Урал. ун-та, Екатеринбург, 2018, 74.
20. N. A. Jafarova, S. M. Abbasova, A. A. Jafarova, R. N. Shafieva, A. Sh. Alieva, M. F. Abasov, *Herald of Technological University*, **25**, 2, 10-13 (2022).
3. A. I. Yurash, *Science Time*, **6**, 66, 141-142 (2019).
4. S. A. Bisanova, *Bulletin of the Graduate School*, **12**, 1, 10-12 (2017).
5. Pat. Russian Federation 2472832 C2 (2013).
6. D. R. Latypov, A. V. Klinov, A. R. Fazlyev, *Herald of Technological University*, **27**, 5, 72-76 (2024).
7. R.A. Lyubushkin, N.I. Cherkashina, D.V. Pushkarskaya, D.S. Matveenko, A.S. Shcherbakov, Y.S. Ryzhkova, *ChemEngineering*, **7**, 8. (2023).
8. B. B. Troitsky, A. A. Lokteva, V. N. Denisova, M. A. Novikova, A. N. Konev, I. L. Fedyushkin, *Journal of Applied Chemistry*, **89**, 7, 942-946 (2016).
9. I.A. Novikov, J.S. Vygodsky, M.A. Vaniev, T.V. Volkova, V.A. Lukasik, I.M. Gres, *High molecular weight compounds. Series A*, **48**, 7, 1095-1100 (2006).
10. N. M. Bolbit, E. A. Dubova, V. R. Dufлот, *High molecular weight compounds. Series B*, **52**, 7, 1180-1189 (2010).
11. A. D. Usmanova, *International Scientific and Practical Conference "Actual problems of scientific research: theoretical and practical aspects"* (Volgograd, Russia, March 12, 2024). Sterlitamak: AMI. Volgograd, 2024. С. 94-96.
12. I. A. Gritskova, S. V. Zhachenkov, S. M. Levachev, N. I. Prokopov, *Plastic Masses*, **6**, 3-11 (2011).
13. I. V. Grigoriev, S. A. Mustafina, *Herald of Technological University*, **22**, 3, 10-16 (2019).
14. Sh. R. Sharipov, G. N. Sharifov, N. Abdullaev, H. M. Nasimov, Z. Normurodov, and Sh. Mirzaev, *Universum: chemistry and biology*, **3**, 81, 79-82 (2021).
15. A. A. Lipin, A. V. Shibashov, A. G. Lipin, *Journal of Applied Chemistry*, **88**, 1, 103-108 (2015).
16. B. B. Troitsky, A. A. Lokteva, Y. E. Begantsova, M. A. Novikova, A. N. Konev, I. L. Fedyushkin, *Journal of Applied Chemistry*, **92**, 7, 875-880 (2019).
17. D.V. Pushkarskaya, D.A. Ryzhikh, R.A. Lyubushkin, N.I. Cherkashina, O.A. Frolova, VI International Conference on Colloidal Chemistry and Physicochemical Mechanics (IC CCPM) dedicated to the 125th anniversary of the birth of P.A. Rebinder (Kazan, Russia, October 23-26, 2023), IOFC named after A.E. Arbuzov. A.E. Arbuzov - separate structural subdivision of FIC KazNTs RAS, Kazan, 2023, P. 176.
18. J. M. Monteiro, F. M. Cunningham, *Biomacromolecules*, **21**, 11, 4377-4378 (2020).
19. Y. I. Nein, O. S. Eltsov, M. F. Kosterina, *Chemistry and technology of high-molecular compounds : textbook* Izd. v. Ural. unta, Ekaterinburg, 2018, 74.

References

1. В. А. Brykov, А. G. Lopatin, D. P. Vent, *Uspekhi v chemii i khimicheskoy tekhnologii*, **11**, 23-25 (2019).

© **Н. И. Черкашина** – д-р техн. наук, руководитель молодежной НИЛ «Разработка научно-технических основ создания полимерных систем из возобновляемого растительного сырья», ведущий научный сотрудник каф. Теоретической и прикладной химии (ТПХ), Белгородский Государственный Технологический Университет им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова), Белгород, Россия, natalipv13@mail.ru; **Д. В. Пушкарская** – асп. каф. ТПХ, БГТУ им. В.Г. Шухова, dashamenzhulina@mail.ru; **Д. А. Рыжих** – асп. каф. ТПХ, БГТУ им. В.Г. Шухова, sinebokd@mail.ru; **Р. А. Любушкин** – канд. хим. наук, доц. каф. ТПХ, БГТУ им. В.Г. Шухова, romanlyubushkin@yahoo.com

© **N. I. Cherkashina** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Head of the Youth Research Laboratory Development of Scientific and Technical Bases for Creation of Polymer Systems from Renewable Plant Raw Materials, Leading Researcher of the Department of Theoretical and Applied Chemistry (TAC), Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (BSTU), Belgorod, Russia, natalipv13@mail.ru; **D. V. Pushkarskaya** – PhD-student of the TAC department, BSTU, dashamenzhulina@mail.ru; **D. A. Ryzhikh** – PhD-student of the TAC department, BSTU, sinebokd@mail.ru; **R. A. Lyubushkin** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the TAC department, BSTU, romanlyubushkin@yahoo.com.

**К. Р. Сафиуллин, Е. Д. Ли, Р. С. Давлетбаев,
О. О. Сазонов, И. М. Давлетбаева**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ Cu(II)-КООРДИНИРОВАННЫХ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНЗАМЕЩЕННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ НА СТРОЕНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: блок-сополимеры, модификация, кремнезёмы с полиоксиэтиленовыми ответвлениями, сорбционная ёмкость, аналитические тест-системы.

В исследовании изучается влияние кремнезёмов, модифицированных полиоксиэтиленовыми цепями и координированных ионами меди (II) (ASiP-Cu), на синтез микропористых блок-сополимеров (ОБС). Эти ОБС состоят из жестких блоков ацетальной природы (О-полиизоцианаты) с плоской структурой и гибких сегментов, обладающих свойствами, позволяющими им взаимодействовать с водой и жирами. Синтез ОБС осуществляется с применением 2,4-толуолдиизоцианата (ТДИ) и макроинициатора (ППЭГ), представляющего собой полимерный блок-сополимер, состоящий из оксидов этилена и пропилена с концевыми калий-алкоголятными группами. Стабилизация О-полиизоцианатных групп в этом процессе происходит при низких температурах за счет образования карбамидных фрагментов. Этот процесс осуществляется путем реакции изоцианатных групп ТДИ в орто-положении с водой в присутствии триэтанолamina (ТЭА) в качестве катализатора. Было установлено, что ASiP-Cu при содержании 0,5% в полимеробразующей системе увеличивает выход О-полиизоцианатных блоков. Оказалось, что использование модификаторов позволяет проводить синтез микропористых блок-сополимеров при обычных температурах и без дополнительного кинетически контролируемого введения в реакционную систему воды и ТЭА. Анализа структуры синтезированных ОБС проводился с использованием ИК-спектроскопии. Было исследовано влияние содержания хлорида меди при синтезе ASiP-Cu на особенности надмолекулярной организации ОБС. Для этих целей были получены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) и кривые напряжение – деформация модифицированных ОБС. Измерения tgδ дают возможность установить температурный интервал начала сегментальной подвижности (α-переход) и начала подвижности боковых метильных групп (β-переход) гибкоцепной составляющей ОБС. Понижение температуры α-перехода для модифицированных ОБС с -50°C до -55°C и β-перехода с -100°C до -115°C в сравнении с немодифицированным ОБС являются следствием усилением процессов микрофазового разделения с участием О-полиизоцианатных блоков и гибкоцепной полиэфирной составляющей. Диэлектрические испытания подтверждают наблюдаемые изменения в кривых напряжение-деформация, что свидетельствует об увеличении гибкоцепной составляющей. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого воздействия ASiP-Cu на надмолекулярную организацию ОБС являются кооперативные эффекты, возникающие при ассоциативном взаимодействии координационно-связанных ионов Cu(II) с периферийной полиоксиэтиленовой составляющей гибкого блока ОБС, непосредственно связанной с жесткими О-полиизоцианатными блоками.

**К. R. Safullin, E. D. Li, R. S. Davletbaev,
O. O. Sazonov, I. M. Davletbaeva**

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF Cu(II)-COORDINATED POLYOXYETHYLENE SUBSTITUTED SILICA ON MICROPOROUS BLOCK COPOLYMERS

Keywords: block copolymers, modification, silicas with polyoxyethylene branches, sorption capacity, analytical test systems.

This research investigates the synthesis of microporous block copolymers (OBCs) using a novel approach involving silica particles modified with copper(II) ions (ASiP-Cu). These modified silica particles contain polyoxyethylene branches and act as catalysts in the copolymerization process. Rigid, coplanar polyisocyanate blocks of an acetal nature (O-polyisocyanates) are synthesized from 2,4-toluylene diisocyanate (TDI). Additionally, a flexible-chain amphiphilic component is utilized, which consists of block copolymers of ethylene and propylene oxides (PPEG) that are terminated with potassium alcoholate groups. The stabilization of O-polyisocyanate blocks occurs at comparatively low temperatures via the formation of urea groups. This reaction involves the ortho-position isocyanate groups of TDI, water, and triethanolamine (TEA) as a catalyst. Adding a small amount (0.5%) of ASiP-Cu to the polymer mixture significantly increases the production of O-polyisocyanate blocks. This allows for the creation of microporous OBCs at room temperature, simplifying the process by eliminating the need for precise water and TEA additions. The structure of these synthesized OBCs was examined using infrared spectroscopy. To understand how the amount of copper chloride used in ASiP-Cu synthesis affects the overall structure of OBCs, dielectric loss tangent (tgδ) measurements and stress-strain curves were analyzed. The tgδ measurements indicated a change in the temperature range for the movement of chain segments (α-transition) and the movement of side methyl groups (β-transition) within the flexible chain component of the OBC. This shift towards lower temperatures in modified OBCs indicates enhanced microphase separation processes involving the O-polyisocyanate blocks and the flexible-chain polyester component. The dielectric measurements corroborate the changes observed in the stress-strain behavior, providing further evidence for the enhanced release of the flexible-chain segment. The formation of ordered structures by OBC polymers is influenced by the interaction between copper ions bound to ASiP-Cu and the flexible polyethylene oxide segments within the OBC molecule. This synergistic effect plays a key role in shaping the supramolecular assembly of these polymers. These interactions directly affect the rigid O-polyisocyanate blocks, thereby influencing the overall structure and characteristics of the OBCs.

Введение

Полимерные мембраны начали активно использоваться в качестве ион-селективных материалов для анализа катионов и анионов в 1960-х годах [1-4]. С тех пор они стали важным инструментом в аналитической химии. Для эффективного обнаружения ионов полимерные мембраны должны обладать таким химическим строением и надмолекулярной структурой, которые позволяют обеспечивать быстрый ионный обмен с их поверхностью в растворах [5-8]. Благодаря возможности управления надмолекулярной организацией и диффузионными свойствами, нанопористые блок-сополимеры (БС) считаются наиболее перспективными для создания оптически прозрачных сенсоров, которые визуальнo изменяют окраску при взаимодействии с ионами [9-13]. Характер надмолекулярной структуры БС определяется химическим строением, размерами и особенностями взаимодействия их сегментов.

В работе [14] получены нанопористые оптически прозрачные блок-сополимеры (ОБС), состоящие из 2,4-толуилеидиизоцианата (ТДИ) и флоксамеров, представляющих собой блок-сополимеры оксидов этилена и пропилена (ППЭГ). Установлено, что при определенных условиях реакция раскрытия изоцианатных групп, инициируемая терминальными калий-алкоголятными группами ППЭГ, протекает преимущественно по карбонильной группе, обеспечивая более стабильное образование полимерной цепи (рис. 1).

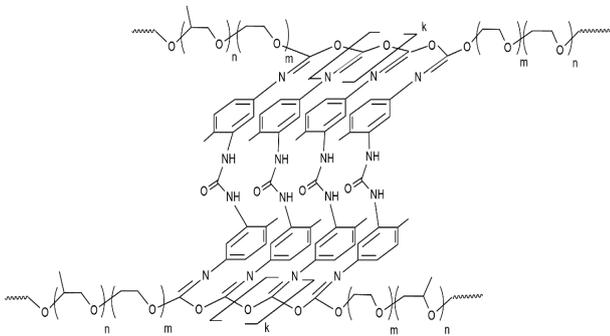


Рис. 1 – Структура ОБС

Fig. 1 – Structure of the OBC

Полученные ОБС исследованы как газоразделительные мембраны, демонстрирующие высокую проницаемость для полярных газов. В работах [15] усиление процессов микрофазового разделения ОБС достигнуто с использованием кремнезёмов с полиоксиэтиленовыми ответвлениями (ASiP-K) в качестве модификатора. Эти кремнезёмы синтезированы на основе полиоксиэтиленгликоля с числом оксиэтиленовых звеньев 9 и тетраэтоксисилана с применением диэтиленгликолята калия в качестве катализатора гель-золь синтеза [16-17]. В данной работе в качестве модификаторов использованы устойчивые к самоконденсации кремнезёмы с полиоксиэтиленовыми ответвлениями (ASiP-Cu) (рис. 2). ASiP-Cu получены с использованием ПЭГ,

ТЭОС, но с применением хлорида меди (CuCl₂) в качестве катализатора гель-золь синтеза.

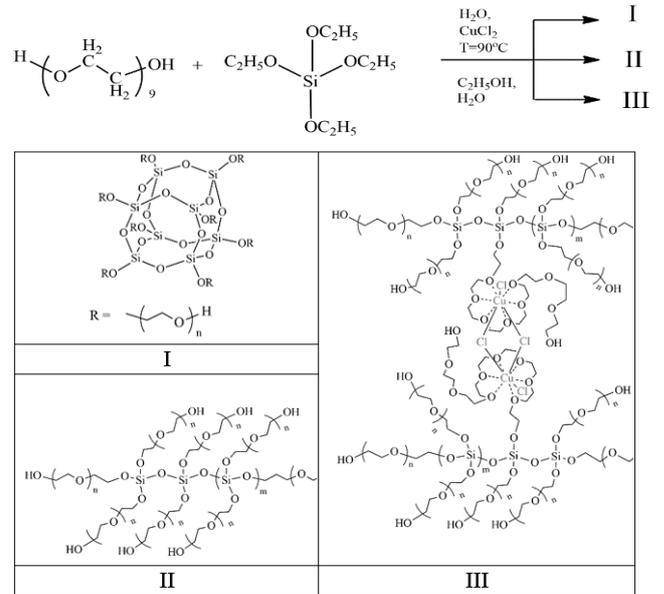


Рис. 2 – Схема синтеза ASiP-Cu-0,05 (I), ASiP-Cu-0,1 (II) и ASiP-Cu-0,5 (III)

Fig. 2 – Schematic of the synthesis of ASiP-Cu-0.05 (I), ASiP-Cu-0.1 (II) and ASiP-Cu-0.5 (III)

В связи с полученными ранее результатами в настоящей работе осуществлен синтез, исследовано строение и надмолекулярная структура модифицированных с использованием ASiP-Cu микропористых блок-сополимеров.

Экспериментальная часть

Блок-сополимер оксидов этилена и пропилена (ППЭГ) с формулой $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_m[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{K}$, где $n \approx 4$ и $m \approx 48$, молекулярная масса 4200 г/моль, содержание калий-алкоголятных групп составляет 11 % от общего количества концевых гидроксильных групп, и полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ, ММ=400) закуплен в ПАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск, Россия). ППЭГ дополнительно сушили при 85°C и 0,07 кПа в течение 2 ч до содержания влаги 0,01 мас.%. Тетраэтоксисилан (ТЭОС) был приобретен в ЗАО «Вектон» (Санкт-Петербург, Россия). Толуол и CuCl₂ получены от ООО «Компонент-реактив» (Москва, Россия).

Синтез ОБС осуществляли в конической колбе, снабженной обратным холодильником. В колбу добавляли ППЭГ (1 г), толуол (7,9 мл), бисфенол А (0,004 г), уксусную кислоту (10 мкл) и рассчитанное количество соответствующего ASiP-Cu. Реакционный раствор перемешивался на магнитной мешалке без использования подогрева. Методика синтеза ASiP-Cu приведена в [16-17]. После растворения реагентов в толуоле, в реакционный раствор вводили 2,4-толуилеидиизоцианат (ТДИ) (0,45 мл) при мольном соотношении [ППЭГ]:[ТДИ]=1:15. Затем реакционный раствор перемешивали в течение 10 минут без использования

подогрева. Полученную реакционную массу выливали в чашку Петри, в которой происходило испарение толуола и дозревание полимерного образца. Испытания проводили по истечении десяти дней после формирования полимерного образца.

Описание ИК спектроскопических, физико-механических методов и температурных зависимостей диэлектрических потерь приведены в работах [16-17].

Обсуждение результатов

Было исследовано влияние ASiP-Cu на полноту протекания иницированной терминальными калий-алкоголятными группами ППЭГ реакции раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей. Протекание реакции по заданному механизму имеет значение, так как основными структурными элементами ОБС являются жёсткие О-полиизоцианатные и гибкие полиэфирные блоки. Ранее [14] было установлено, что на полноту раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей и формирование О-полиизоцианатных блоков значительное влияние оказывают особенности проведения реакционного процесса. Для исключения деполимеризации и дополнительной стабилизации О-полиизоцианатных блоков создавались условия для взаимодействия изоцианатных групп *орто*-положения ТДИ в уже сформированных О-полиизоцианатных блоках.

Оказалось, что использование модификаторов позволяет проводить синтез ОБС при обычных температурах и без дополнительного кинетически контролируемого введения в реакционную систему воды и триэтиламина (ТЭА). Для анализа завершенности реакции образования О-полиизоцианатных блоков наиболее информативной является ИК-спектроскопия.

При анализе ИК-спектров ОБС следует учитывать, что при раскрытии $-N=C=O$ групп по карбонильной ($C=O$) составляющей интенсивность полос в области 1700 см^{-1} должна быть низкой. Чем ниже интенсивность, тем меньше вероятность образования изоциануратов и, соответственно более высоким является выход О-полиизоцианатных блоков. Согласно рисунку 3, на ИК-спектре не модифицированного ОБС интенсивность полос в области 1700 и 1410 см^{-1} оказалась наиболее высокой относительно интенсивности полосы в области 1656 см^{-1} . Модификация с использованием органозамещённых кремнезёмов ведёт к уменьшению интенсивности полос в области 1700 и 1410 см^{-1} . Наиболее значимое воздействие на полноту реакции раскрытия $-N=C=O$ групп по $C=O$ составляющей оказывает ASiP-Cu-0,5. Так, для ОБС, модифицированных ASiP-Cu-0,5 наблюдается увеличение интенсивности полосы в области 1639 см^{-1} сопровождающееся уменьшением интенсивности в области 1700 см^{-1} .

Для ответа на вопрос об особенностях надмолекулярной организации и прогнозирования возможностей использования модификаторов было исследовано влияние ASiP-Cu на особенности

надмолекулярной структуры ОБС. Для этих целей были получены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 4) и кривые напряжение – деформация (рис. 5).

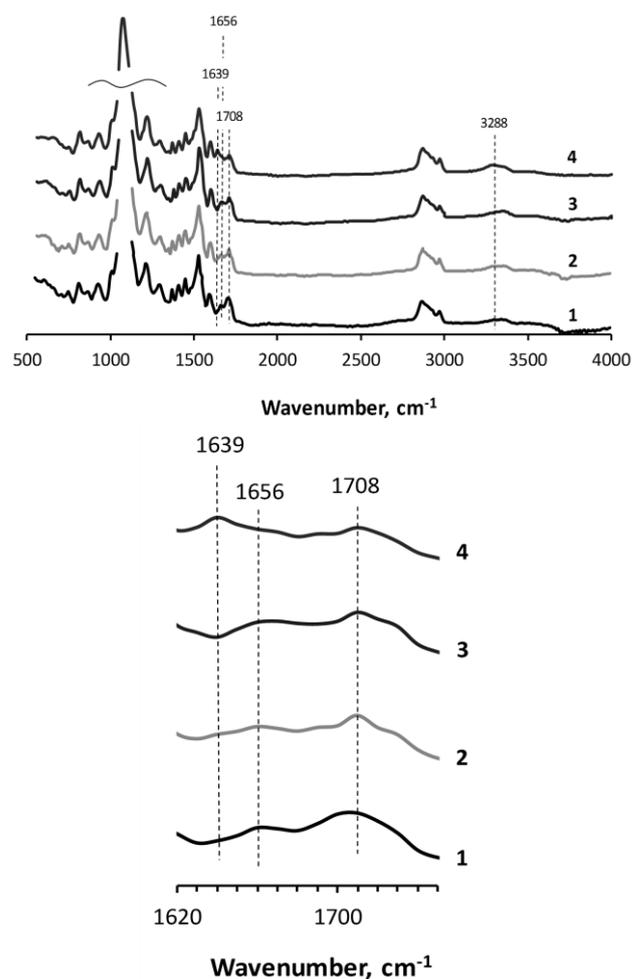


Рис. 3 – ИК спектры ОБС (1) и ОБС, модифицированных 0,5 мас.% ASiP-Cu-0,01 (2), ASiP-Cu-0,1 (3), ASiP-Cu-0,5 (4)

Fig. 3 – IR spectra of OBC (1) and OBC modified with 0.5 wt.% ASiP-Cu-0.01 (2), ASiP-Cu-0.1 (3), ASiP-Cu-0.5 (4)

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) дают возможность установить температурный интервал начала сегментальной подвижности (α -переход) и начала подвижности боковых метильных групп (β -переход) гибкоцепной составляющей ОБС. Понижение температуры α -перехода для ОБС, полученного с использованием 0,5 мас.% ASiP-Cu-0,5 (рис. 4, кривая 3) с $-50\text{ }^\circ\text{C}$ до $-55\text{ }^\circ\text{C}$ и β -перехода с $-100\text{ }^\circ\text{C}$ до $-115\text{ }^\circ\text{C}$ в сравнении с немодифицированным ОБС (рис. 5, кривая 1) являются следствием усилением процессов микрофазового разделения с участием гибкоцепной полиэфирной составляющей. Кроме того, для ОБС, полученного с использованием 0,5 мас.% ASiP-Cu-0,5 высокотемпературный переход является заметно более выраженным в сравнении с

немодифицированным ОБС и начинается при температуре около 0°C. Такое резкое повышение значений $\text{tg}\delta$ для модифицированного образца по сравнению с немодифицированным обусловлено уменьшением межмолекулярных взаимодействий как физической, так и химической природы.

Результаты диэлектрических испытаний согласуются с закономерностями изменения характера кривых напряжение – деформация (рис. 5) и подтверждают усиление выделения гибкоцепной составляющей при переходе от ASiP-Cu-0,01 до ASiP-Cu-0,5 и увеличением его содержания до 0.5 мас.%. Замена ASiP-Cu-0.01 на ASiP-Cu-0,1 и ASiP-Cu-0,5 приводит к росту значений удлинения при разрыве в 3-4 раза. При этом, увеличение дозировки модификатора до 0.5 мас.% приводит к заметному понижению прочности на разрыв ОБС. Во всех исследованных случаях деформация не является пластической, а имеет все признаки высокоэластического растяжения. Учитывая высокий модуль Юнга, достигающий 120-150 МПа полученные полимеры можно отнести к высокомодульным эластомерам.

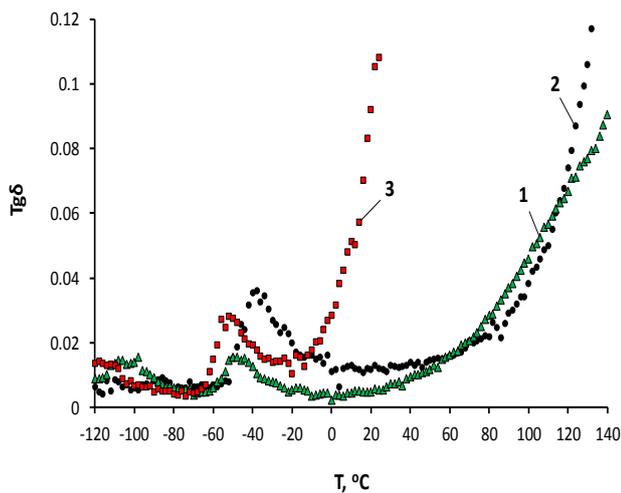
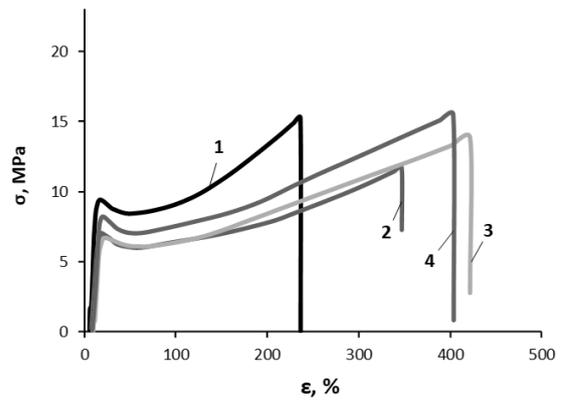


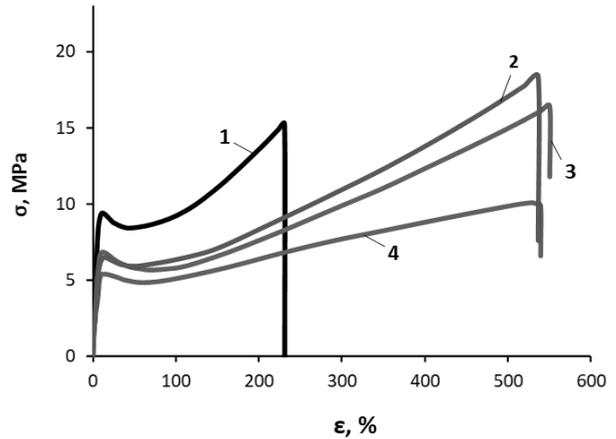
Рис. 4 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) ОБС, полученных при содержании [ASiP-Cu-0,5] = 0,0 (1), 0,1 (2) и 0,5 (3) мас.%

Fig. 4 – Temperature dependences of the dielectric loss tangent angle ($\text{tg}\delta$) of OBCs obtained at [ASiP-Cu-0,5] = 0.0 (1), 0.1 (2) and 0.5 (3) wt.%

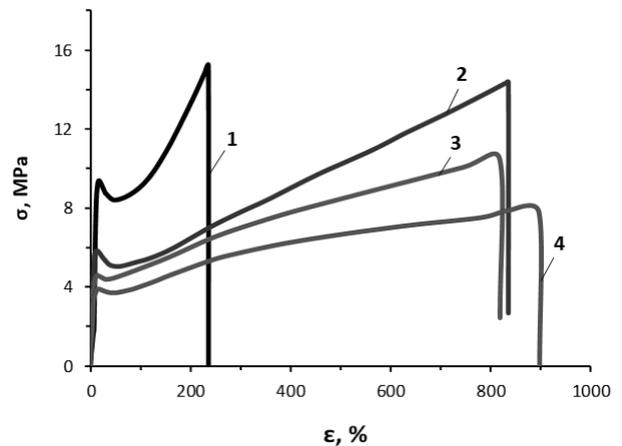
Наиболее вероятной причиной наблюдаемого воздействия ASiP-Cu-0,5 на надмолекулярную организацию ОБС являются кооперативные эффекты, возникающие при ассоциативном взаимодействии координационно-связанных ионов Cu(II) с периферийной полиоксидэтиленовой составляющей гибкого блока ОБС, непосредственно связанной с жесткими О-полиизоцианатными блоками.



(а)



(б)



(в)

Рис. 5 – Кривые напряжение – деформация для ОБС, полученных с использованием ASiP- Cu-0.01 (а), ASiP- Cu-0.1 (б) и ASiP- Cu-0.5 (в) при [ASiP-Cu] = 0 (1), 0,15 (2), 0,3 (3), 0,5 (4) мас.%

Fig. 5 – Stress-strain curves for OBCs obtained using ASiP- Cu-0.01 (а), ASiP- Cu-0.1 (б) and ASiP- Cu-0.5 (с) at [ASiP- Cu] = 0 (1), 0.15 (2), 0.3 (3), 0.5 (4) wt.%

Выводы

Исследовано влияние модификатора ASiP-Cu на структуру и надмолекулярную организацию микропористых блок-сополимеров, синтезированных с применением 2,4-толуилдиизоцианата и блок-сополимеров оксида этилена и пропилена. Показано, что наиболее заметное влияние на надмолекулярную структуру

блок-сополимеров оказывает модификатор ASiP-Cu, полученный при содержании 0,5% масс. CuCl_2 . Результаты диэлектрических испытаний согласуются с закономерностями изменения характера кривых напряжение – деформация и подтверждают усиление выделения гибкоцепной составляющей. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого воздействия ASiP-Cu на надмолекулярную организацию ОБС являются кооперативные эффекты, возникающие при ассоциативном взаимодействии координационно-связанных ионов Cu(II) с периферийной полиоксиэтиленовой составляющей гибкого блока ОБС, непосредственно связанной с жесткими О-полиизоцианатными блоками.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта в форме субсидий программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 13 мая 2021 года № 729 «О мерах по реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература

1. J. Li, L. Fang, D. Xu, X. Zhang, L. Jiang, Q. Zhu *Chemical Engineering Journal.*, **487**, (2024).
2. G.J. Moody, J. D. Thomas. Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry. **4**, 287–309 (1978).
3. S. Ershad, L.-A. Saghatfroush, F. Azarm. *Chemistry*, **3**, 49–54 (2016).
4. X. Xie, E. Bakker. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.*, **407**, 3899–3910 (2015).
5. N. Aksuner, E. Henden, B. Yenigul, I. Yilmaz, A. Cukurovali. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* **78**, 3, 1133–113. (2011).
6. S. Dmitrienko, E.V. Loginova., O.A. Kosyreva., E.L. Gurarii, I.L. Kolyadkina., *Vestnik Moskovskogo Universiteta Seriya 2 Khimiya.* **37**, 367–375. (1996).
7. V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, M.V. Gorbunova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, *Journal of Analytical Chemistry*, **74**, 1057–1063. (2019).
8. Y. Wang, Y.L. Hsieh, *Journal of Applied Polymer Science*, **116**, 3249–3255 (2010).
9. E.I. Andreotti, Y. Gushikem, *Journal of Colloid and Interface Science*, **142**, 97–102 (1991).
10. M. Müller, K.C. Daoulas, *The Journal of chemical physics*, **128**, (2), 024903 (2008).
11. J.D. Vavasour, M.D. Whitmore, *Macromolecules*, **26**, 7070–7075 (1993).
12. H. Wang, W. Lu, W. Wang, P. Shah, Misichronis, K., Kang, N., & Mays, J.W. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **219**, 1700254 (2018).
13. I.M. Davletbaeva, A.Y. Alentiev, Z.Z. Faizulina, I.I. Zaripov, R.Y. Nikiforov, V.V. Parfenov, A.V. Arkhipov, *Polymers*, **13**, 3579 (2021).
14. R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, Z.Z. Faizulina, I.M. Davletbaeva, D.S. Domrachova, A.M. Gumerov, *RSC Advances*, **9**, 21233–21242 (2019).
15. Е.Д. Ли, З.З. Файзулина, А.Р. Давлетбаева, К.Р. Сафиуллин, О.О. Сазонов, Р.С. Давлетбаев, *Вестник технологического университета*, **27** (6), 60–64 (2024).
16. З.З. Файзулина, Е.Д. Ли, К.Р. Сафиуллин, О.О. Сазонов, А.А. Низамов, И.М. Давлетбаева, *Вестник технологического университета*, **27** (4), 92–96 (2024).

References

1. J. Li, L. Fang, D. Xu, X. Zhang, L. Jiang, Q. Zhu
2. *Chemical Engineering Journal.*, **487**, (2024).
3. G.J. Moody, J. D. Thomas. Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry. **4**, 287–309 (1978).
4. S. Ershad, L.-A. Saghatfroush, F. Azarm. *Chemistry*, **3**, 49–54 (2016).
5. X. Xie, E. Bakker. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.*, **407**, 3899–3910 (2015).
6. N. Aksuner, E. Henden, B. Yenigul, I. Yilmaz, A. Cukurovali. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* **78**, 3, 1133–113. (2011).
7. S. Dmitrienko, E.V. Loginova., O.A. Kosyreva., E.L. Gurarii, I.L. Kolyadkina., *Vestnik Moskovskogo Universiteta Seriya 2 Khimiya.* **37**, 367–375. (1996).
8. V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, M.V. Gorbunova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, *Journal of Analytical Chemistry*, **74**, 1057–1063. (2019).
9. Y. Wang, Y.L. Hsieh, *Journal of Applied Polymer Science*, **116**, 3249–3255 (2010).
10. E.I. Andreotti, Y. Gushikem, *Journal of Colloid and Interface Science*, **142**, 97–102 (1991).
11. M. Müller, K.C. Daoulas, *The Journal of chemical physics*, **128**, (2), 024903 (2008).
12. J.D. Vavasour, M.D. Whitmore, *Macromolecules*, **26**, 7070–7075 (1993).
13. H. Wang, W. Lu, W. Wang, P. Shah, Misichronis, K., Kang, N., & Mays, J.W. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **219**, 1700254 (2018).
14. I.M. Davletbaeva, A.Y. Alentiev, Z.Z. Faizulina, I.I. Zaripov, R.Y. Nikiforov, V.V. Parfenov, A.V. Arkhipov, *Polymers*, **13**, 3579 (2021).
15. R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, Z.Z. Faizulina, I.M. Davletbaeva, D.S. Domrachova, A.M. Gumerov, *RSC Advances*, **9**, 21233–21242 (2019).
16. E.D. Li, Z.Z. Faizulina, A.R. Davletbaeva, K.R. Safiullin, O.O. Sazonov, R.S. Davletbaeva, *Herald of Technological University*, **27** (6), 60–64 (2024).
17. Z.Z. Faizulina, E.D. Li, K.R. Safiullin, O.O. Sazonov, A.A. Nizamov, I.M. Davletbaeva, *Herald of Technological University*, **27** (4), 92–96 (2024).

© **К. Р. Сафиуллин** – магистрант кафедры Технологии синтетического каучука (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, karimsafiullin01@yandex.ru; **Е. Д. Ли** – магистрант кафедры ТСК, КНИТУ, katstayls@gmail.com; **Р. С. Давлетбаев** – профессор кафедры Материаловедения и технологии материалов, Казанский государственный энергетический университет, darus@rambler.ru; **О. О. Сазонов** – доцент кафедры ТСК, КНИТУ, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. М. Давлетбаева** – профессор кафедры ТСК, КНИТУ, davletbaeva09@mail.ru.

© **К. Р. Сафиуллин** – Master-student of the Department of Technology of Synthetic Rubber (TSR), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, karimsafiullin01@yandex.ru; **Е. Д. Ли** – Master-student of the TSR department, KNRTU, katstayls@gmail.com; **Р. С. Давлетбаев** – Professor of the Material Science and Technology of Materials Department, Kazan State Energy University, darus@rambler.ru; **О. О. Сазонов** – Associate Professor of the TSR department, KNRTU, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. М. Давлетбаева** – Professor of the TSR department, KNRTU, davletbaeva09@mail.ru.

В. В. Янов, Л. И. Гатауллина, Л. А. Зенитова

ПРОДУКТЫ ГЕВЕИ И ПОЛИПРОПИЛЕН

Ключевые слова: полипропилен, неочищенный натуральный каучук, масло семян каучукового дерева, вкус, запах, гигиенические показатели, водопоглощение.

Основным источником натурального каучука является гевея - род вечнозелёных однодомных каучуконосных деревьев. Натуральный каучук относится к биоразлагаемым полимерам и в природе не накапливается. В этой связи предположили, что его можно использовать в качестве биodeградирующей добавки для полипропилена, который является не разлагаемым в условиях депонирования. Большинство исследований посвящено вопросам биodeградации либо очищенного натурального каучука, либо образцов шин из очищенного натурального каучука, но практически отсутствуют публикации по биodeградации неочищенного натурального каучука. При его очистке в значительной степени удаляется белково-липидный слой, содержащийся на поверхности глобул каучуков, в то время как именно он является агентом разрушения как самого каучука, так и продуктов, получаемых на его основе. Кроме того, еще одним продуктом гевеи является масло семян каучукового дерева. В своем составе оно содержит пять жирных кислот, а также остатки фосфолипидов и белков. Настоящая работа является продолжением серии исследований по влиянию добавок неочищенного натурального каучука в стеклонаполненный полиамид и полиэтилен. Установлен преобладающий вклад некаучуковых компонентов натурального каучука в полимерных композициях на скорость снижения материалами массы при их нахождении в почве и их влияние на грибостойкость по отношению к мицелиальным грибам видов: *Aspergillus niger*, *Penicillium expansum* и *Fusarium oxysporum*. Поскольку данные полимерные композиции предполагается использовать в том числе для изделий хозяйственного назначения, необходимо выяснить насколько они соответствуют выдвигаемым требованиям для таких материалов, так как сам натуральный каучук и масло семян каучукового дерева имеют специфические свойства и в частности запах. В данной работе представлены сведения о влиянии исследуемых биodeградирующих добавок на органолептические свойства композиций на основе полипропилена (цвет, запах) и их стойкость к водопоглощению.

V. V. Yanov, L. I. Gataullina, L. A. Zenitova

HEVEA-PRODUCTS AND POLYPROPYLENE

Keywords: polypropylene, crude natural rubber, rubber tree seed oil, taste, odour, hygienic parameters, water absorption.

The main source of natural rubber is hevea, a genus of evergreen monoecious rubber-bearing trees. Natural rubber belongs to biodegradable polymers and does not accumulate in nature. In this regard, it can be used as a biodegradable additive for polypropylene, which is not biodegradable. Most studies are devoted to the biodegradation of either purified natural rubber or tire samples made of purified natural rubber, but there are few publications on the biodegradation of unrefined natural rubber. During its purification, the protein-lipid layer contained on the surface of rubber globules is largely removed, while it is he who is the agent of destruction of both the rubber itself and the products obtained on its basis. In addition, another product of hevea is the oil of the seeds of the rubber tree. In its composition, it will contain five fatty acids, as well as residues of phospholipids and proteins. This work is a continuation of a series of studies on the effect of additives of crude natural rubber in glass-filled polyamide and polyethylene. The prevailing contribution of non-rubber components of natural rubber in polymer compositions to the rate of weight loss of materials when they are in the soil and fungal resistance to mycelial fungi of the species *Aspergillus niger*, *Penicillium expansum* and *Fusarium oxysporum* has been established. Since these polymer compositions are supposed to be used, including for household products, it is necessary to find out how well they meet the requirements for such materials, since both natural rubber itself and rubber tree seed oil have specific properties and, in particular, smell. This paper presents information on the effect of the studied biodegrading additives on the organoleptic properties of polypropylene-based compositions (color, odour), resistance to water absorption.

Введение

Общеизвестно, что натуральный каучук (НК) в природе полностью разлагается благодаря присутствующим в его структуре некаучуковых компонентов: фосфолипидов и белков. Он относится к биоразлагаемым полимерам вырабатываемым растениями и не накапливающийся в природе ввиду его микробиологического распада под действием бактерий и грибов.

В научной литературе имеется ряд исследований по определению биodeградации натурального каучука [1-11]. Большинство из них посвящено вопросам биodeградации либо очищенного натурального каучука, либо образцов шин из очищенного НК, но крайне редко встречаются сведения о биodeградации неочищенного натурального каучука (НК-Н). При

очистке в значительной степени удаляется белково-липидный слой, содержащийся на поверхности глобул каучуков, в то время как именно он является агентом разрушения как самого каучука, так и продуктов, получаемых на его основе.

Использование неочищенного натурального каучука в качестве биodeградирующей добавки было применено А. Даутовой с коллегами [12-21]. В работе предложен способ регулирования процесса биоразложения полимерных композиционных материалов на основе стеклонаполненного полиамида путем введения неочищенного натурального каучука в количествах до 10 % масс. Выявлены закономерности влияния некаучуковых компонентов натурального каучука в полимерных композициях на их техноло-

гические и физико-механические показатели и способность к биодegradации в условиях депонирования, заключающиеся в преобладающем влиянии неочищенного натурального каучука по сравнению с очищенным.

Установлен превалирующий вклад некаучуковых компонентов натурального каучука в полимерных композициях на основе стеклонанополненного полиамида на скорость снижения материалами массы при их нахождении в почве и их влияние на грибостойкость по отношению к мицелиальным грибам видов: *Aspergillus niger*, *Penicillium expansum* и *Fusarium oxysporum*.

Е. Алексеев с сотрудниками выявил закономерности влияния неочищенного натурального каучука и фосфолипидного концентрата индивидуально, а также в смеси в количестве до 20 % масс. на технологические и физико-механические показатели полимерных композиций на основе полиэтилена высокого давления, заключающиеся в снижении степени кристалличности (с 49 до 29%), улучшении перерабатываемости (ПТР повышается в 3,3 раза), увеличении лиофильности (краевой угол смачивания снижается с 87 до 53°) и шероховатости (увеличивается с 12 до 17 мкм) с сохранением основного комплекса показателей ПКМ на достаточно высоком уровне по сравнению с исходным полиэтиленом. Установлен вклад неочищенного натурального каучука и фосфолипидного концентрата в полимерных композициях на основе полиэтилена высокого давления, заключающийся в увеличении скорости деградации и снижении материалами массы при их нахождении в почве и грибостойкости по отношению к мицелиальным грибам видов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus flavus*, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viredens* [22-39].

Таким образом, использование неочищенного натурального каучука в полимерных композициях усиливает биодegradацию материала. В процессе биодegradации некаучуковые компоненты из-за меньшей молекулярной массы по сравнению с молекулами каучука поглощаются микроорганизмами в первую очередь, что приводит к изменению структуры материала и ускоряет процесс дальнейшей деградации. В этой связи целесообразно апробировать подход, используемый этими учеными, для анализа влияния неочищенного натурального каучука на способность полипропиленовых композитов с их применением к биодegradации. Поскольку масло семян каучукового дерева (МСКД) – гивеи также является продуктом растительного происхождения, полезно было выявить его воздействие на возможность проявлять биодegradирующие показатели композитов с его использованием.

Ранее в работе [21,37] представлены исследования по влиянию добавок неочищенного натурального каучука с целью придания полипропилену способность биодegradировать в процессе депонирования.

Подобраны оптимальное соотношение добавок в количестве до 15% масс. Показано, что масло семян каучукового дерева проявляет себя не только как биодegradирующая добавка, но и в качестве мягчителя.

Так масло семян каучукового дерева увеличивает ПТР как и натуральный каучук и уменьшает вязкость, но существеннее, чем неочищенный натуральный каучук.

Независимо от того используются ли добавки индивидуально или в смеси прочностные показатели материалов с увеличением количества добавок несколько понижаются, но остаются на достаточно высоком уровне. Поскольку данные полимерные композиции предполагается использовать в том числе для изделий хозяйственного назначения, необходимо выяснить насколько они соответствуют выдвигаемым требованиям для таких материалов, так как сам натуральный каучук и масло семян каучукового дерева имеют специфические свойства и в частности запах.

В данной работе представлены сведения о влиянии исследуемых биодegradирующих добавок на органолептические свойства композиций (цвет, запах), стойкость к водопоглощению.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовался полипропилен (ПП) производства ООО «Омский завод полипропилена» марки PP Н 030GP 38/01-17 С30В. В качестве биодegradирующих добавок - неочищенный от некаучуковых компонентов натуральный каучук (НК-Н) марки SMR-10 (Вьетнам) и масло семян каучукового дерева (МСКД) (Вьетнам). Оценка склонности материалов к водопоглощению проводилась по ГОСТ 4650-2-14. Запах и вкус воды после выдержке в ней образцов по ГОСТ 22648-77.

В таблице 1 приведено количество введенных в полипропилен неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева.

Таблица 1 – Рецепт композиции на основе ПП с биодegradирующими добавками

Table 1 – Recipe of PP-based compositions with biodegradable additives

Образец №	ПП, % масс.	НК-Н, % масс.	МСКД, % масс.
0	100,0	0	0
1	99,0	1,0	0
2	95,0	5,0	0
3	92,5	7,5	0
4	90,0	10,0	0
5	85,0	15,0	0
6	99,0	0	1,0
7	97,0	0	3,0
8	95,0	0	5,0
9	99,0	0,5	0,5
10	95,0	2,5	2,5
11	90,0	5,0	5,0

Обсуждение результатов исследования

Натуральный каучук имеет сладковато приторный запах усиливающийся в случае неочищенного натурального каучука [40]. Также имеет специфиче-

ский достаточно приятный запах масла семян каучукового дерева - гевеи. В этой связи целесообразно было оценить влияние этих добавок на гигиенические показатели композиций с их использованием.

В таблице 2 приведены данные по определению запаха и привкуса воды после выдерживания в ней образцов в течении 24 часов по ГОСТ 22648-77.

Таблица 2 – Запах и вкус воды

Table 2 – Odour and taste of water

Характеристика показателей	Интенсивность, балл	Проявление запаха и привкуса
Никакого запаха и привкуса	0	Отсутствие осязаемого запаха, привкуса
Очень слабый	1	Запах, привкус, обычно не замечаемые, но обнаруживаемые опытным дегустатором
Слабый	2	Запах, привкус, обнаруживаемые неопытным дегустатором если обратить на это его внимание
Заметный	3	Запах, привкус, легко замечаемые и могущие вызвать неодобрительные ощущения
Отчетливый	4	Запах, привкус, легко обращающие на себя внимание и вызывающие отрицательные ощущения
Очень сильный	5	Запах, привкус, настолько сильные, что вызывают неприятные ощущения

В таблице 3 показано влияние добавок неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева на гигиенические показатели композиций с их использованием.

Видно, что введение в композицию натурального каучука или не повлияло на органолептические показатели композитов, или, как в случае добавки 5 и 10 % масс. неочищенного натурального каучука, ухудшило их органолептические показатели. Добавка масла семян каучукового дерева также значительно снизила органолептические показатели композитов. Совместное использование НК-Н и

МСКД также обусловила снижение качественных показателей композитов.

Таблица 3 – Влияние добавок НК-Н и МСКД в композициях на основе ПП на их органолептические показатели

Table 3 – Effect of the crude from non-carbohydrate components natural rubber (NR-N) and rubber tree seed oil (RTSO) additives in PP-based compositions on their organoleptic parameters

Образец №	Оценка дегустатора (по 5-бальной шкале)			
	1	2	3	Средний показатель
0	1	1	0	1
1	1	1	1	1
2	2	2	1	2
3	0	1	0	0
4	1	2	0	1
5	1	3	1	2
6	1	2	1	1
7	2	2	1	2
8	2	3	1	2
9	1	1	1	1
10	2	1	2	2
11	1	3	1	2

ухудшение органолептических показателей за счет введения деструктурирующих добавок очевидно. Содержащиеся в неочищенном натуральном каучуке белки и фосфолипиды сами по себе обладают запахом, а также частично растворяются в воде. Поэтому закономерно, что их существенное количество (15 % НК-Н в образце 5) повлияло на органолептические показатели композитов с его использованием. Также масло семян каучукового дерева, содержащее в своем составе жирные кислоты, имеющие специфический запах и способные к частичному растворению в воде, влияют на незначительное ухудшение органолептических показателей [41]. Совместное использование неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева привело к снижению качественных показателей композитов (табл.3).

Водопоглощение образцов определяется по ГОСТ 4650— 2014 (ISO 62:2008) за 24 часа экспозиции. Но в данном исследовании проведено испытание водопоглощения в течении 7 суток. И выявились интересные закономерности. При определении водопоглощения образцов во времени в воде также обнаружено существенное влияние добавок и их содержания (рис 1). Считается, что увеличение степени водопоглощения материала при наполнении биодegradирующими добавками по сравнению с материалом без таких добавок, указывает на его повышенную склонность к разрушению [42]. Так чистый полипропилен (образец 0) и композит с малым содержанием НК-Н (образцы 1 и 2) на первые сутки испытания практически не изменили степень поглощения воды, но в дальнейшем их водопоглощение несколько увеличилось, но осталось на уровне десятых процента в то время как композиции с большим содержанием неочищенного натурального каучука (7,5 % масс. и

выше) на 1 сутки экспозиции в воде показали увеличение массы.

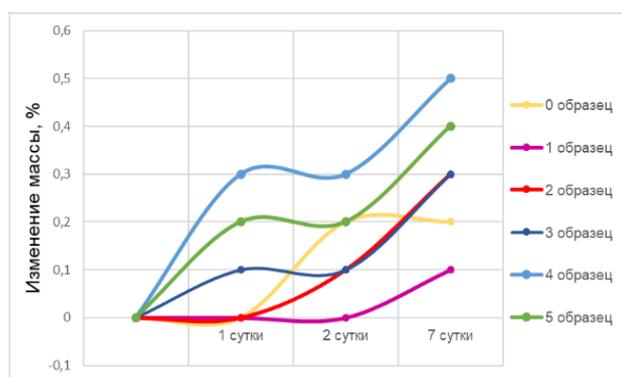


Рис. 1 – Водопоглощение полимерных композиций на основе ПП и Н-НК

Fig. 1 – Water absorption of polymer compositions based on PP and NR-N

Введение в полипропилен масла семян каучукового дерева (образцы 6-8), в основном содержащие жирные кислоты (табл. 4) также приводит к некоторому изменению поведения материалов в воде (рис. 2). При небольшом количестве введенного масла (образец 6 с 1 % масс. МСКД) изменение массы незначительно. Дальнейшее увеличение количества введенного масла семян каучукового дерева (образцы 7 и 8) привело к некоторому увеличению водопоглощения. Однако оно также не превышает 0,3 % масс.

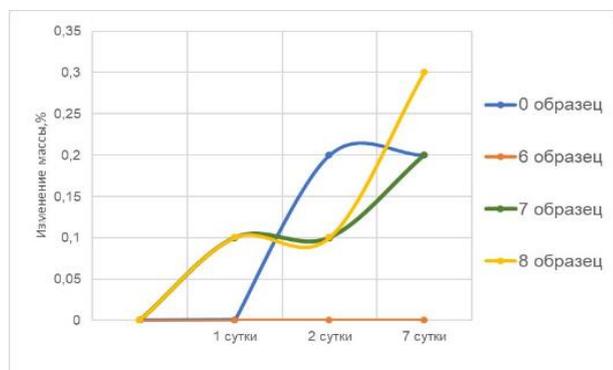


Рис. 2 – Водопоглощение полимерных композиций на основе ПП и МСКД

Fig. 2 – Water absorption of polymer compositions based on PP and RTSO

Влияние совместного применения неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева можно проследить на серии образцов 9-11 (рис.3).

Изменение массы материалов по сравнению с образцами с индивидуальным введением происходит в большей степени. При этом для образцов 9 и 10 с суммарным содержанием добавок 1 и 5 % масс. на 2 сутки начинается вымывание и растворение, вероятно, в первую очередь масла семян каучукового дерева. И самая большая степень набухания с последующим вымыванием добавок наблюдается у образца

11 с суммарным содержанием добавок 10% масс. Можно предположить, что в случае ненаполненного полипропилена межмолекулярное пространство наименьшее и проникновение воды затруднено. При суммарном наполнении неочищенным натуральным каучуком и маслом семян каучукового дерева структура композитов разрыхляется и вымывание некаучуковых фрагментов и масла семян каучукового дерева облегчается.

Таблица 4 – Содержание жирных кислот в составе масла семян каучукового дерева[41]

Table 4 – Fatty acid content of rubber tree seed oil[41]

Жирная кислота	%, масс.
Пальметиновая (C16:0)	0,2
Стеариновая (C18:0)	8,7
Олеиновая (C18:1)	24,6
Линолевая(C18:2)	39,6
Линоленовая(C18:3)	16,3

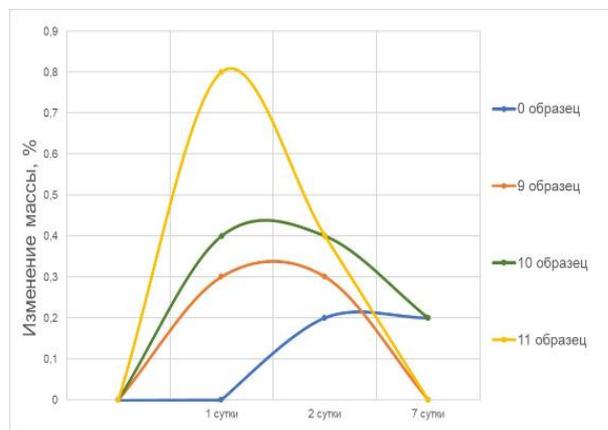


Рис. 3 – Водопоглощение полимерных композиций на основе ПП, МСКД и Н-НК

Fig. 3 – Water absorption of polymer compositions based on PP, RTSO and NR-N

Таким образом, установлено, что введение в полипропилен деструктурирующих добавок неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева незначительно влияет на гигиенические показатели композиций с их использованием. В этой связи их можно использовать в хозяйственных и промышленных целях, исключая контакта с пищевыми и фармацевтическими продуктами.

Водопоглощение композитов с суммарным содержанием неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева наибольшее, однако не превышает 0,8 % масс.

Литература

1. Kalinenko, V.O., The role of actinomycetes and bacteria in decomposing rubber. *Mikrobiologiya*, 1938.17: pp.119-128.
2. Esuruoso, O. F., Fungi that cause mouldiness of processed sheet rubber in Western Nigeria. *Mycopathologia et mycologia applicata*, 1970, 1(42): pp. 187-189.

3. Kwiatkowska, D., Microbiological deterioration of natural rubber sheet by soil microorganisms. *Biodeterioration*, 1980, 4, pp.135-141.
4. Borel, M., A. Kergomard and M.F. Renard, Degradation of natural rubber by Fungi Imperfecti. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1982. 46, pp. 877-878.
5. Williams, G.R., The breakdown of rubber polymers by microorganisms. *International Biodeterioration Bulletin*, 1982,18,pp. 31-36.
6. Roy, R.V., M. Das, R. Banerjee and A.K. Bhowmick, Comparative studies on crosslinked and uncrosslinked natural rubber biodegradation by *Pseudomonas* sp. *Bioresource Technology*, 2006,97(18), pp. 2485-2488.
7. Berekaa, M.M., Colonization and microbial degradation of polyisoprene rubber by Nocardioform actinomycete *Nocardia* sp. Strain MBR. *Biotechnology*, 2006, 3(5), pp.234-239.
8. Warneke, S., M. Arenskotter, K.B. Tenberge, and A. Steinbuechel, Bacterial degradation of poly(trans-1,4-isoprene) (gutta percha). *Microbiology*, 2007, 2(153), pp.347-356.
9. Cherian, E. and K. Jayachandran, Microbial Degradation of Natural Rubber Latex by a Novel Species of *Bacillus* sp. SBS25 Isolated from Soil. *International Journal of Environmental Research*, 2009, 4(3), pp.599-604.
10. Chengalroyen, M.D. and E. Dabbs, Characterization of rubber degrading isolates. *The Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 2012, 2(3), pp.872-885.
11. Nayanashree, G. B. and B. Thippeswamy, Natural rubber degradation by laccase and manganese peroxidase enzymes of *Penicillium chrysogenum*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015,8(12), pp.2665-2672 .
12. Даутова А.Н. Биодegradурующие полимерные композиционные материалы с использованием натурального каучука / А.Н. Даутова, В.В. Янов, Е. И. Алексеев, Л.А. Зенитова // *Бутлеровские сообщения*, 2017. – Т. 52. – № 10.– С. 56.
13. Даутова, А.Н. Создание высокопрочных композиционных материалов биодegradуруемых в условиях депонирования / А.Н. Даутова, В.В. Янов, Л.А. Зенитова, О.А. Николаева / *Бутлеровские сообщения*. 2015. Т. 41. № 1. С. 138-141.
14. Dautova, A. Feasibility Study of Biodegradation of Polyamide-6 and Natural Rubber Composite Materials / A.Dautova, V.Yanova, N.Mingaleev, L.Zenitova // *International journal of environmental & science education*, 2016.–V.11.– №18, 12121-12130 .
15. Dautova, A.N. Natur rubber–a biodegradable additive for polymer composites based on glass-fiber-filled polyamide / A.N. Dautova, V.V. Yanov, R.A. Akhmedyanova, R.R.Yusupov, L.A. Zenitova // *Processes of petrochemistry and oil refining (PPOR)*, V. 19. – № 1. – 2018. – PP. 83-93.
16. Даутова, А.Н. Новый подход к созданию биодegradуруемых полимеров / А.Н. Даутова, В.В.Янов, Е.М.Штейнберг, Л.А.Зенитова // *Сборник тезисов шестой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2014»*. – Москва, 2014. – С.486.
17. Даутова, А.Н. Биоразлагаемые композиции на основе природных и синтетических полимеров / А.Н. Даутова, В.В. Янов, Л.А. Зенитова // *Сборник докладов Всероссийской научно-методической конференции «Инновационные проекты и технологии в газохимической отрасли»*. – Казань, 2014. – С.49-51.
18. Dautova, A.N. Research of a natural rubber as a biodegradable component of compositions / A.N. Dautova, V.V. Yanov, S.N. Kulikov, L.A. Zenitova // *International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology Joint 4th Asia-Pacific Chemical and Biological Microfluidics Conference*. – Vietnam, 2015. – P.201.
19. Даутова, А.Н. Исследования на грибостойкость композиций на основе полиамида-6 с натуральным каучуком / А.Н. Даутова, В.В. Янов, Л.А. Зенитова // *Сборник докладов III Международной молодежной научной конференции «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов»*. – Белгород, 2015. – С.187-188.
20. Даутова, А.Н. Ускоренные климатические испытания композиций на основе полиамида-6 с натуральным каучуком / А.Н. Даутова, В.В. Янов, Л.А. Зенитова // *Тезисы докладов XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*. – Екатеринбург, 2016. – С.157.
21. Юсупов, Р.Р. Натуральный каучук – сырье растительного происхождения – как компонент биоразлагаемых полимерных композиций / Р.Р. Юсупов, Л.А. Зенитова, В.В. Янов, А.Н. Даутова, Е.И. Алексеев // *Тезисы докладов международной конференции «Возобновляемые растительные ресурсы: химия, технология, медицина»*. – Санкт-Петербург, 2017. – С.166-167.
22. Алексеев, Е.И. Перспективы использования биодegradуруемых полимерных материалов для производства гибкой упаковки/Е.И. Алексеев, В.В. Янов, Р.З. Хайруллин/*Вестник технол. ун-та*. 2015. Т. 18. № 15. –С. 187-188.
23. Алексеев, Е.И. Влияние малых добавок натурального каучука на реологические и физико-механические свойства полиэтилена низкой плотности / Е.И. Алексеев, В.В. Янов, Л.А. Зенитова / *Вестник технол. ун-та*. 2016. Т. 19. № 12. –С. 5-6.
24. Алексеев, Е.И. Влияние добавок натурального каучука на свойства полиэтилена высокого давления / Е.И. Алексеев, В.В. Янов, Л.А. Зенитова, Р.З. Хайруллин / *Вестник технол. ун-та*. 2017. Т. 20. № 8. –С. 20-22.
25. Алексеев, Е.И. Биоразложение композиций на основе полиэтилена и натурального каучука с добавлением фосфолипидного концентрата / Е.И. Алексеев, В.В. Янов, Л.А. Зенитова / *Вестник технол. ун-та*. 2022. Т. 25. № 8. – С. 126-130.
26. Alekseev, E.I. Fungal resistance of compositions based on high-pressure polyethylene and natural rubber / E.I. Alekseev, V.V.Yanov, L.A.Zenitova // *The journal “Processes of Petrochemistry and oil Refining” (PPOR) Vol. 22, No. 3, 2021, pp. 345-355.*
27. Алексеев, Е.И. Полимерные композиции на основе полиэтилена с добавкой натурального каучука / Е.И. Алексеев, В.В. Янов / *Сборник докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. –Екатеринбург, 2016. Том 2b. –С. 225.
28. Алексеев, Е.И. Биодegradуруемые полимерные композиции на основе полиэтилена и натурального каучука / Е.И. Алексеев, В.В. Янов, Л.А. Зенитова / *Сборник докладов IX Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии»*. –Нижнекамск, 2016. –С. 122.
29. Alekseev, E.I. Natural rubber effect on the properties of LDPE / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A.Zenitova // *Journal of Materials and Environmental Sciences*, -Morocco, 2017.– V.8, №1, -P. 58-61.
30. Алексеев, Е.И. Модификация полиэтилена высокого давления путем наполнения натуральным каучуком / Е.И. Алексеев, В.В. Янов, Л.А. Зенитова /*Материалы всероссийской научно-практической конференции «Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки»*. –Нижнекамск, 2017. –С. 87-88.
31. Алексеев, Е.И. Биодegradация полимерных композиций на основе полиэтилена и натурального каучука / Е.И. Алексеев, Л.А. Зенитова // *Сборник докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. – Санкт-Петербург, 2019. Том 2а. – С. 141.
32. Алексеев, Е.И. Использование растительных масел в полимерных композиционных материалах / Е.И. Алексеев, Л.А.Зенитова // *Сборник трудов всероссийской*

- научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах». –Казань, 2020. – С.115.
33. Алексеев, Е.И. Получение биодegradируемых полимерных композиционных материалов на основе полиолефинов / Е.И. Алексеев, Л.А. Зенитова // Сборник трудов научно-практической конференции (с международным участием) «Инновации и молодежь - два вектора развития отечественной нефтехимии», –Нижнекамск, 2020. – С.51.
 34. Alekseev, E.I. Biodegradation of Polyethylene-Based Polymer Compositions / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // Book of abstracts. International Bakeev Conference «Macromolecular Nanoobjects and Polymer Nanocomposites». – Moscow, 2020. – P.94.
 35. Алексеев, Е.И. Исследование оценки влияния грибов на композиции на основе полиэтилена высокого давления и натурального каучука / Е.И. Алексеев, Л.А.Зенитова // Сборник трудов конференции «Жить в XXI веке -2021» – Казань, 2021. – С.120-122.
 36. Алексеев, Е.И. Грибостойкость композиций на основе полиэтилена высокого давления и натурального каучука / В.В. Янов, Л.А. Зенитова // Сборник тезисов докладов «Кирпичниковские чтения - XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». – Казань, 2021. – С.2-3.
 37. Алексеев, Е.И. Биоразлагаемые ПКМ с использованием натурального каучука / В.В. Янов, Р.Р. Юсупов, А.Н. Даутова, Л.А. Зенитова // Сборник тезисов докладов «Кирпичниковские чтения - XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». – Казань, 2021. – С.227-228.
 38. Alekseev, E.I. Vegetable modifier for polyolephin-based compositions / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // Materials of XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. –S.Petersburg, 2017. –P. 682.
 39. Пат. RU №2783825 Российской Федерация. Биодegradируемый полимерный композиционный материал на основе полиэтилена / Алексеев Е.И., Зенитова Л.А., Янов В.В. Патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ» – заявл. 20.06.2022. опублик. 18.11.2022.
 40. https://www.inpolimer.ru/polimery/5376/kauchuk-ctoeto-za-material-ego-svoistva-i-primenenie?utm_referrer=https%3A%2F%2Fyandex.ru%2F
 41. Rubber seed oil - Wikipedia (turbopages.org).
 42. Биоразлагаемые полимеры и полимерные композиции: Учебное пособие / В.В. Янов, Л.А. Зенитова; Казань, Издательство КНИТУ, 2021 -219 с.
- ### References
1. Kalinenko, V.O., The role of actinomycetes and bacteria in decomposing rubber. *Mikrobiologiya*, 1938.17: pp.119-128.
 2. Esuruoso, O. F., Fungi that cause mouldiness of processed sheet rubber in Western Nigeria. *Mycopathologia et mycologia applicata*, 1970, 1(42): pp. 187-189.
 3. Kwiatkowska, D., Microbiological deterioration of natural rubber sheet by soil microorganisms. *Biodeterioration*, 1980, 4, pp.135-141.
 4. Borel, M., A. Kergomard and M.F. Renard, Degradation of natural rubber sheet by soil microorganisms. Renard, Degradation of natural rubber by Fungi Imperfecti. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1982. 46, pp. 877-878.
 5. Williams, G.R., The breakdown of rubber polymers by microorganisms. *International Biodeterioration Bulletin*, 1982,18,pp. 31-36.
 6. Roy, R.V., M. Das, R. Banerjee and A.K. Bhowmick, Comparative studies on the degradation of rubber polymers. Bhowmick, Comparative studies on crosslinked and uncrosslinked natural rubber biodegradation by *Pseudomonas* sp. *Bioresource Technology*, 2006,97(18), pp. 2485-2488.
 7. Berekaa, M.M., Colonisation and microbial degradation of polyisoprene rubber by Nocardioform actinomycete *Nocardia* sp. *Strain MBR. Biotechnology*, 2006, 3(5), pp.234-239.
 8. Warneke, S., M. Arenskotter, K.B. Tenberge, and A. Steinbuechel, Bacterial degradation of poly(trans-1,4-isoprene) (gutta percha). *Microbiology*, 2007, 2(153), pp.347-356.
 9. Cherian, E. and K. Jayachandran, Microbial Degradation of Natural Rubber Latex by a Novel Species of *Bacillus* sp. SBS25 Isolated from Soil. *International Journal of Environmental Research*, 2009, 4(3), pp.599-604.
 10. Chengalroyen, M.D. and E. Dabbs, Characterisation of rubber degrading isolates. *The Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 2012, 2(3), pp.872-885.
 11. Nayanashree, G. B. and B. Thippeswamy, Natural rubber degradation by laccase and manganese peroxidase enzymes of *Penicillium chrysogenum*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015,8(12), pp.2665-2672.
 12. Dautova A.N. Biodegradable polymer composites using natural rubber / A.N. Dautova, V.V. Yanov, E.I. Alekseev, L.A. Zenitova // *Butlerov Communications*, 2017. - V. 52. - № 10. - P. 56.
 13. Dautova, A.N. Creation of high-strength composite materials biodegradable under deposition conditions / A.N. Dautova, V.V. Yanov, L.A. Zenitova, O.A. Nikolaeva / *Butler Communications*. 2015. V. 41. № 1. P. 138-141.
 14. Dautova, A. Feasibility Study of Biodegradation of Polyamide-6 and Natural Rubber Composite Materials / A.Dautova, V.Yanova, N.Mingaleev, L.Zenitova // *International journal of environmental & science education*, 2016.-V.11.- No.18, 12121-12130 .
 15. Dautova, A.N. Natur rubber-a biodegradable additive for polymer composites based on glass-fiber-filled polyamide / A.N. Dautova, V.V. Yanov, R.A. Akhmedyanova, R.R. Yusupov, L.A. Zenitova // *Processes of petrochemistry and oil refining (PPOR)*, V. 19. 19. - № 1. - 2018. - PP. 83-93.
 16. Dautova, A.N. A new approach to the creation of biodegradable polymers / A.N. Dautova, V.V. Yanov, E.M. Shteinberg, L.A. Zenitova // *Collection of abstracts of the Sixth All-Russian Kargin Conference 'Polymers - 2014'*. - Moscow, 2014. - P.486.
 17. Dautova, A.N. Biodegradable compositions based on natural and synthetic polymers / A.N. Dautova, V.V. Yanov, L.A. Zenitova, Yanov, L.A. Zenitova // *Collection of reports of the All-Russian scientific and methodological conference 'Innovative projects and technologies in the gas chemical industry'*. - Kazan, 2014. - P.49-51.
 18. Dautova, A.N. Research of a natural rubber as a biodegradable component of compositions / A.N.. Dautova, V.V. Yanov, S.N. Kulikov, L.A. Zenitova // *International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology Joint 4th Asia-Pacific Chemical and Biological Microfluidics Conference*. - Vietnam, 2015. - P.201.
 19. Dautova, A.N. Studies on fungus resistance of compositions based on polyamide-6 with natural rubber / A.N. Dautova, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // *International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology Joint 4th Asia-Pacific Chemical and Biological Microfluidics Conference*. Yanov, L.A. Zenitova // *Collection of reports of the III International Youth Scientific Conference 'Ecology and rational nature management of agro-industrial regions'*. - Belgorod, 2015. - P.187-188.
 20. Dautova, A.N. Accelerated climatic tests of compositions based on polyamide-6 with natural rubber / A.N. Dautova, V.V. Yanov, L.A. Zdorov. Yanov, L.A. Zenitova // *Theses of reports XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. - Ekaterinburg, 2016. - P.157.

21. Yusupov, R.R. Natural rubber - raw materials of plant origin - as a component of biodegradable polymer compositions / R.R. Yusupov, L.A. Zenitova, V.V. Yanov, A.N. Dautova, E.I. Alekseev // Abstracts of the International Conference 'Renewable plant resources: chemistry, technology, medicine'. - St. Petersburg, 2017. - P.166-167.
22. Alekseev, E.I. Prospects for the use of biodegradable polymeric materials for the production of flexible packaging. E.I. Alekseev, V.V. Yanov, R.Z. Khairullin/ Herald of Technological University. 2015. V. 18. № 15. - P. 187-188.
23. Alekseev, E.I. Influence of small additives of natural rubber on rheological and physical-mechanical properties of low density polyethylene / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova / Herald of Technological University Yanov, L.A. Zenitova, Herald of Technological University 2016. V. 19. № 12. - P. 5-6.
24. Alekseev, E.I. Influence of natural rubber additives on the properties of high-pressure polyethylene / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova, R.Z. Khairullin / Herald of Technological University. Yanov, L.A. Zenitova, R.Z. Khairullin / Herald of Technological University 2017. V. 20. № 8. - P. 20-22.
25. Alekseev, E.I. Biodegradation of compositions based on polyethylene and natural rubber with the addition of phospholipid concentrate / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova / Herald of Technological University. Yanov, L.A. Zenitova / Herald of Technological University 2022. V. 25. № 8. - P. 126-130.
26. Alekseev, E.I. Fungal resistance of compositions based on high-pressure polyethylene and natural rubber / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // The journal 'Processes of Petrochemistry and Oil Refining' (PPOR) Vol. 22, No. 3, 2021, pp. 345-355.
27. Alekseev, E.I. Polymer compositions on the basis of polyethylene with the addition of natural rubber / E.I. Alekseev, V.V. Yanov / Collection of reports of the XX century. Yanov / Collection of reports of the XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. -Ekaterinburg, 2016. Vol. 2b. - P. 225.
28. Alekseev, E.I. Biodegradable polymer compositions based on polyethylene and natural rubber / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova. Yanov, L.A. Zenitova / Collection of reports of IX International Scientific and Practical Conference 'Modern state and prospects of innovative development of petrochemistry'. -Nizhnekamsk, 2016. - P. 122.
29. Alekseev, E.I. Natural rubber effect on the properties of LDPE / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // Journal of Materials and Environmental Sciences, -Morocco, 2017.- V.8, No.1, -P. 58-61.
30. Alekseev, E.I. Modification of high-pressure polyethylene by filling with natural rubber / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova / Materials of the All-Russian scientific-practical conference 'Ecology, resource saving and environmental protection at the enterprises of petrochemistry and oil refining'. -Nizhnekamsk, 2017. - P. 87-88.
31. Alekseev, E.I. Biodegradation of polymer compositions based on polyethylene and natural rubber / E.I. Alekseev, L.A. Zenitova // Collection of reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. -Saint-Petersburg, 2019. Vol. 2a. - P. 141.
32. Alekseev, E.I. Use of vegetable oils in polymer composites / E.I. Alekseev, L.A. Zenitova // Proceedings of the All-Russian scientific conference (c international participation) of teachers and students of universities 'Actual problems of polymer science'. -Kazan, 2020. - P.115.
33. Alekseev, E.I. Obtaining biodegradable polymer composite materials based on polyolefins / E.I. Alekseev, L.A. Zenitova // Proceedings of the scientific and practical conference (with international participation) 'Innovations and youth - two vectors of development of domestic petrochemistry', - Nizhnekamsk, 2020. - P.51.
34. Alekseev, E.I. Biodegradation of Polyethylene-Based Polymer Compositions / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // Book of abstracts. International Bakeev Conference 'Macromolecular Nanoobjects and Polymer Nanocomposites'. -Moscow, 2020. - P.94.
35. Alekseev, E.I. Investigation of fungi influence evaluation on compositions based on high-pressure polyethylene and natural rubber / E.I. Alekseev, L.A. Zenitova // Proceedings of the conference 'Living in the XXI century -2021' - Kazan, 2021. - P.120-122.
36. Alekseev, E.I. Fungus resistance of compositions based on high-pressure polyethylene and natural rubber / V.V. Yanov, L.A. Zenitova // Collection of works of the conference 'Living in the XXI century -2021' - Kazan, 20-22. Yanov, L.A. Zenitova // Collection of abstracts 'Kirpichnikov Readings - XV International Conference of Young Scientists, Students and Postgraduates "Synthesis and research of properties, modification and processing of high-molecular compounds". - Kazan, 2021. - P.2-3.
37. Alekseev, E.I. Biodegradable PCM with the use of natural rubber / V.V. Yanov, R.R. Yusupov, A.N. Dautova, L.A. Zenitova // Collection of abstracts 'Kirpichnikov Readings - XV International Conference of Young Scientists, Students and Postgraduates "Synthesis and Research of Properties, Modification and Processing of High-Molecular Compounds". - Kazan, 2021. - P.227-228.
38. Alekseev, E.I. Vegetable modifier for polyolephin-based compositions / E.I. Alekseev, V.V. Yanov, L.A. Zenitova // Materials of XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. -S.Petersburg, 2017. -P. 682.
39. Pat. RU № 2783825 Russian Federation. Biodegradable polymer composite material based on polyethylene / Alekseev E.I., Zenitova L.A., Yanov V.V. Patent holder FGBOU VO 'KNITU' - avt. 20.06.2022. published 18.11.2022.
40. https://www.inpolimer.ru/polimery/5376/kauchuk-ctoeto-za-material-ego-svoistva-i-primenenie?utm_referer=https%3A%2F%2Fyandex.ru%2F.
41. Rubber seed oil - Wikipedia (turbopages.org).
42. Biodegradable polymers and polymer compositions: Textbook / V.V. Yanov; L.A. Zenitov; V.A. Zenitov. Yanov, L.A. Zenitova; Kazan, KNITU Publishing House, 2021-219 p.

© **В. В. Янов** – доцент кафедры «Технология синтетического каучука» (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; **Л. И. Гатауллина** – студентка Института пищевых производств и биотехнологии технологий гр. 641-12, КНИТУ; **Л. А. Зенитова** – д-р хим. наук, профессор кафедры ТСК, КНИТУ, liubov_zenitova@mail.ru.

© **V. V. Yanov** – Associate Professor, Department of Synthetic Rubber Technology (SRT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; **L. I. Gataullina** - Student of the Institute of Food Production and Biotechnology, gr. 641-12, KNRTU; **L. A. Zenitova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the SRT department, KNRTU, liubov_zenitova@mail.ru..

**К. Р. Сафиуллин, Е. Д. Ли, Р. С. Давлетбаев,
О. О. Сазонов, И. М. Давлетбаева**

ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ТЕСТ-СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОПОРИСТЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: блок-сополимеры, модификация, наноразмерные органозамещённые кремнезёмы, сорбционная ёмкость, аналитические тест-системы.

Ключевую роль в определении ионов металлов в их водных растворах выполняют сенсорные мембранные материалы. Структура и морфология ионообменных мембран напрямую влияют на скорость и эффективность процесса ионного обмена на границе раздела с раствором. Перспективным классом материалов для создания таких мембран являются блок-сополимеры. Их ключевой особенностью является способность к микрофазовому разделению, что позволяет формировать структуру как в твердом состоянии, так и в растворе. Стремление к разделению и к самоорганизации приводит к формированию микроскопических областей, обогащенных конкретным типом блоков. В некоторых случаях в таких полимерах могут возникать пустоты, внутренняя поверхность которых может сорбировать на себя аналитические реагенты. Благодаря существованию свободного пространства в формируемых пустотах могут протекать реакции комплексообразования, обуславливающие аналитические реакции на ионы определяемых металлов. В настоящей работе на основе терминируемого гидроксильными и калий-алкоголятными группами поллоксамера (блок-сополимера оксидов пропилена и этилена) и не симметричного ароматического диизоцианата (2,4-толуилдиизоцианата) проведён синтез микропористых блок-сополимеров. В качестве модификаторов были использованы не слипающиеся наноразмерные органозамещённые кремнезёмы ASiP-Cu-0.5. Полученные полимеры наносились на полиэтилентерефталатную плёнку, используемую в качестве подложки. В результате была изготовлена и исследована сенсорная тест-система с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в качестве аналитического реагента на ионы Cu(II) и PHENAZO для определения ионов магния(II). Реагент PHENAZO отличается высокой селективностью и чувствительностью в спектрофотометрическом анализе ионов магния. Реакция Mg(II) с реагентом приводит к образованию сине-фиолетового соединения, что позволяет проводить точное и эффективное определение концентрации магния. Реагент обладает малиновым цветом. Максимум поглощения света реагентом и его комплекса с магнием наблюдается при длинах волн 490 и 560 нанометров соответственно. В результате проведённых исследований было установлено, что аналитические реагенты иммобилизованные на модифицированные микропористые блок-сополимеры проявляют высокую чувствительность при определении ионов Mg(II) и Cu(II) в их водных растворах, что делает их высокоэффективными подложками для практического применения в аналитической химии.

**К. R. Safiullin, E. D. Li, R. S. Davletbaev,
O. O. Sazonov, I. M. Davletbaeva**

INVESTIGATION OF ANALYTICAL TEST SYSTEMS OBTAINED USING MICROPOROUS BLOCK COPOLYMERS

Keywords: block copolymers, modification, nanosized organosubstituted silicas, sorption capacity, analytical test systems.

Sensor membrane materials play a key role in determining metal ions in their aqueous solutions. The performance of ion exchange membranes, particularly their speed and effectiveness, is directly linked to their internal structure and physical form. Block copolymers, frequently considered promising materials for sensor membranes, exhibit a remarkable characteristic known as microphase separation. This phenomenon, occurring both in solid and dissolved states, plays a crucial role in influencing the membrane's ion exchange capabilities. The desire for separation and self-organization leads to the formation of microscopic areas enriched with a specific type of blocks. In some cases, voids may appear in such polymers, the inner surface of which can absorb analytical reagents. Due to the existence of free space in the voids formed, complexation reactions can occur, causing analytical reactions to the ions of the metals being determined. This study explores the synthesis of microporous block copolymers. The research utilizes poloxamer, a block copolymer composed of propylene and ethylene oxides, modified with hydroxyl and potassium alcoholate functionalities. This modified poloxamer is subsequently reacted with an asymmetric aromatic diisocyanate, 2,4-toluene diisocyanate, to create the desired microporous structure. Non-sticky nanosized organo-substituted silicas ASiP-Cu-0.5 were used as modifiers. The obtained polymers were applied to polyethylene terephthalate film used as a substrate. As a result, a sensor test system was manufactured and investigated using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as an analytical reagent for Cu(II) ions and PHENAZO for determining magnesium(II) ions. PHENAZO is a highly sensitive and selective reagent for spectrophotometric analysis of magnesium ions. Its unique ability to form a distinctive blue-violet complex with magnesium enables accurate detection. The reagent itself is crimson in color, but its complex with magnesium exhibits maximum light absorption at 560 nanometers, compared to the reagent's peak absorption at 490 nanometers. This sensitivity is further amplified by immobilizing PHENAZO on modified microporous block copolymers. This innovative approach creates highly effective substrates for determining magnesium and copper ions in aqueous solutions, making them valuable tools for practical applications in analytical chemistry.

Введение

Сенсорные мембранные материалы играют ключевую роль в определении катионов и анионов. Именно структура и морфология мембраны определяют скорость и эффективность ионного обмена на границе раздела с раствором [1-4]. Блок-сополимеры (БС) представляют собой перспективные материалы для создания сенсорных мембран. Ключевым отличием БС является их способность к микрофазовому разделению, происходящему как в твердом состоянии, так и в растворе. Такое поведение приводит к образованию микроскопических областей, обогащенных определенным типом блоков, поскольку блоки стремятся к сегрегации. Ключевой особенностью блок-сополимеров является их самоорганизующаяся природа, которая позволяет им формировать различные упорядоченные наноструктуры. Благодаря этому свойству, БС представляют собой многообещающие материалы для различных областей, таких как: создание наноструктурных материалов, разработка лекарственных средств и биомедицинские приложения [5-7]. Формирование, размеры и пространственное расположение этих надмолекулярных структур зависят от химического состава их составляющих молекул, их молекулярной массы, межмолекулярных взаимодействий и условий реакции. То есть, основным фактором, оказывающим воздействие на морфологию и степень дальнего порядка БС, является их макромолекулярная архитектура. Несмотря на то, что синтез БС является устойчивой областью, их контролируемый синтез позволяет получать широкий спектр новых архитектур, обладающих интересным поведением при самосборке [8-12]. Достижения в области синтеза, функционализации, обработки и определения характеристик полимеров создают перспективы разработки и исследования широкого спектра БС с разнообразным и сложным потенциалом самосборки в объемных и тонкопленочных материалах. Нанопористые БС представляют собой перспективный материал для создания оптически прозрачных подложек для проведения тестов, направленных на определение различных веществ [13-14].

Синтезированы и исследованы нанопористые оптически прозрачные блок-сополимеры (ОБС), полученные на основе блок-сополимеров оксидов этилена и пропилена (ППЭГ) и 2,4-толуилеандиизоцианата (ТДИ) [15-16]. Определены условия реакции, приводящие к образованию компланарных О-полиизоцианатных блоков в структуре ОБС (рис. 1).

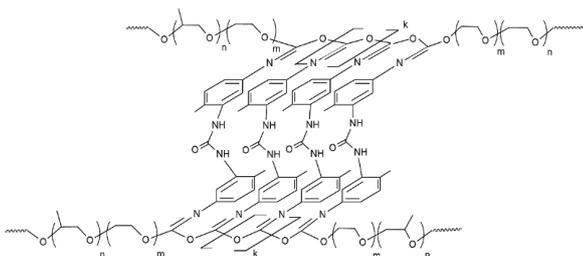


Рис. 1 – Структура ОБС

Fig. 1 – Structure of the optically transparent block copolymers (OBCs)

В исследовании [16] для улучшения микрофазового разделения в полимерных материалах использовались кремнезёмы с полиоксиэтиленовыми ответвлениями (ASiP), устойчивые к самоконденсации. Для синтеза ASiP применяли тетраэтоксисилан (ТЭОС), полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ) и хлорид меди (CuCl_2). Было установлено, что CuCl_2 при низком его содержании катализирует образование ASiP (ASiP-Cu-0.01) с кремнезёмным ядром кубической топологии. С увеличением CuCl_2 кремнезёмы в составе ASiP являются линейными (ASiP-Cu-0.1), по мере повышения содержания CuCl_2 ионы Cu(II) вступают в комплексообразующее взаимодействие с полиоксиэтиленовыми ответвлениями с образованием ASiP-Cu-0.5 (рис. 2).

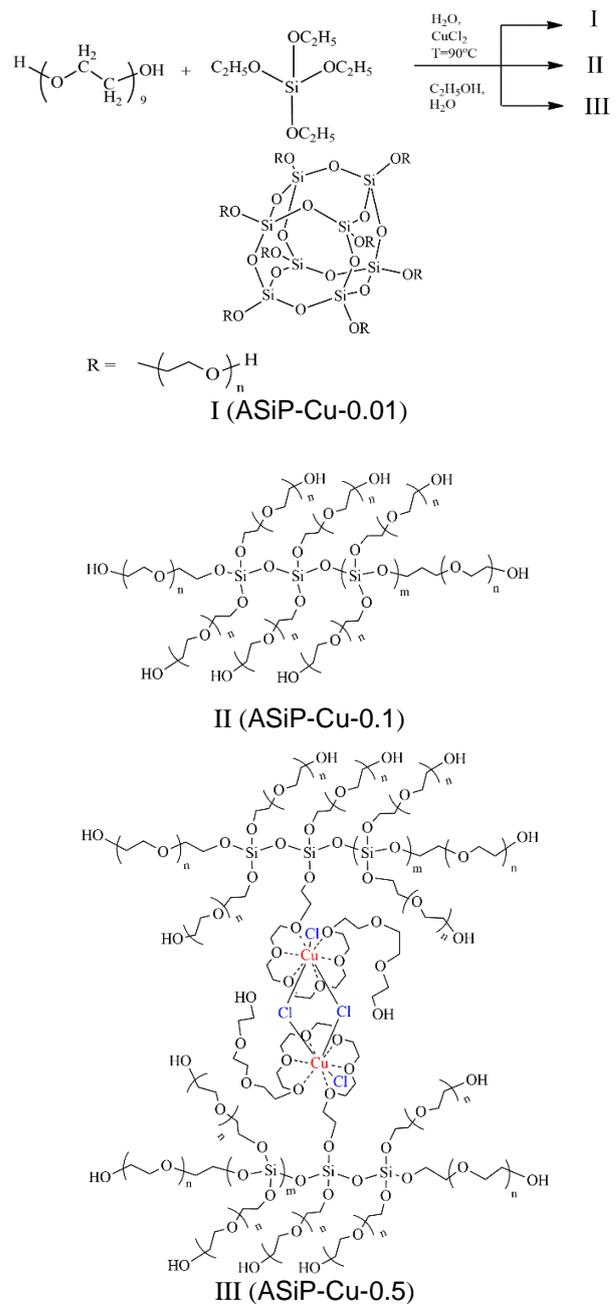


Рис. 2 – Структура не слипающихся наноразмерных органоамещённых кремнезёмов

Fig. 2 – Structure of non-sticky nanoscale organo-substituted silica

В настоящее время публикуется всё больше работ, направленных на поверхностную модификацию частиц диоксидов кремния олигомерами. Наиболее перспективным представляется синтез наночастиц диоксида кремния с использованием алкоксисиланов и последующая модификация их поверхностей полиоксиэтиленгликолями [17-18]. Получение кремнезёмов из алкоксисиланов с помощью метода золь-гель синтеза, включающего стадии гидролиза и последующей конденсации силанольных групп, представляет собой широко распространённый подход. Однако ключевой проблемой при синтезе органозамещённых наночастиц диоксида кремния является их склонность к самоконденсации, что затрудняет получение стабильных частиц. В связи с этим решение проблемы получения органозамещённого кремнезёма с использованием в качестве центрального реагента алкоксисиланов основывается на подборе подходящих катализаторов.

В связи с полученными ранее результатами в настоящей работе на основе терминированного гидроксильными и калий-алкоголятными группами блоксополимера (блок-сополимера оксидов пропилена и этилена, ППЭГ) и не симметричного ароматического диизоцианата (2,4-толуилендиизоцианата) проведён синтез микропористых блок-сополимеров. В качестве модификаторов были использованы не слипающиеся наноразмерные органозамещённые кремнезёмы ASiP-Cu-0,5. Полученные полимеры наносились на полиэтилентерефталатную плёнку (ПЭТФ), используемую в качестве подложки, а результирующая тест-система обозначена как РОБС. В ходе исследования была разработана и проверена РОБС для определения ионов меди(II) и магния(II). В качестве аналитического реагента для обнаружения ионов меди(II) был использован 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, а для определения ионов магния – PHENAZO.

Экспериментальная часть

Блок-сополимер оксидов пропилена и этилена (ППЭГ) формулой $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_m[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{K}$, где $n \approx 4$ и $m \approx 48$, молекулярная масса 4200 г/моль, содержащий 30 мас.% периферийных полиоксиэтиленовых блоков, где содержание алкоголятнокалиевых групп составляет 10,9 % от общего количества функциональных групп, и полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ, ММ=400) закуплен в ПАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск, Россия). ППЭГ дополнительно сушили при 85 °С и 0,07 кПа в течение 2 ч до содержания влаги 0,01 мас.%. 2,4-толуилендиизоцианат ≥ 98 мас.% (ТДИ) был приобретен у Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США). Тетраэтоксисилан (ТЭОС) был приобретен в ЗАО «Вектон» (Санкт-Петербург, Россия). Толуол и CuCl_2 получены от ООО «Компонент-реактив» (Москва, Россия). PHENAZO и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (PAN) были приобретены у Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США) и использовались в том виде, в каком они были получены. CuCl_2 сушили при 120 °С в печи в течение 2 часов до коричневого цвета.

Для получения РОБС в качестве подложки использовался полиэтилентерефталат (ПЭТФ) Novattro, Россия, Москва. Толщина листа 0,3 мм, плотность 1,33 кг/см², диапазон рабочих температур -40°С – +60°С, водопоглощение 0,1–0,3 мас.% коэффициент светопропускания 88%.

Синтез ОБС, получение тест-систем РОБС, и рабочих растворов приведены в работе [19].

Методика измерений электронных спектров приведена в работе [17].

Обсуждение результатов

Аналитические тест-системы были изготовлены на основе ОБС. Применение модификаторов ASiP-Cu существенно повышает сорбционную емкость ОБС. Эффективность модификации зависит от способа получения ASiP-Cu и его концентрации в составе ОБС. Исследования показали, что наиболее заметное увеличение сорбционной емкости наблюдается при использовании ASiP-Cu-0,5.

Первоначально на основе ОБС и ОБС, модифицированной ASiP-Cu-0,5 была получена тест-система путём иммобилизации на полимер аналитического реагента 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (PAN). Особенность проведения аналитической реакции на полимерной мембране заключается в предварительной иммобилизации органического реагента (ОР). Время иммобилизации ОР определяется по выходу на постоянство интенсивности электронного спектра ОР. Затем, во избежание десорбции ОР и захвата им аналита непосредственно в растворе, полимер с иммобилизованным на него ОР предварительно выдерживается в течение суток в воде. В данной работе в качестве ОР был использован PAN в качестве аналитического реагента на ионы $\text{Cu}(\text{II})$ и PHENAZO для определения ионов магния(II).

На рисунке 3 представлены электронные спектры PAN и комплексов PAN с CuSO_4 , иммобилизованных на ОБС и ОБС, полученного с использованием 0,5 мас.% ASiP-Cu-0,5. Оказалось, что в случае использования не модифицированного ОБС интенсивность спектра PAN падает, но появляется малоинтенсивная полоса в области 580 нм. При использовании в качестве полимерной мембраны ОБС, полученного с использованием 0,5 мас.% ASiP-Cu-0,5 наблюдается значительное изменение формы спектра и повышение интенсивности спектра в области 580 нм (рис. 3).

Для создания тонких плёнок равномерной толщины как правило используется технология нанесения селективного слоя на специально подобранную подложку. В данной работе в качестве подложки была использована плёнка полиэтилентерефталата. ОБС, нанесённый на ПЭТФ подложку, был получен с использованием 0,5 мас.% ASiP-Cu-0,5. Толщина ОБС на поверхности подложки составила 10 мкм. Подложка с селективным слоем ОБС (РОБС) затем погружалась в раствор PAN, который сорбировался как на ОБС, так и на ПЭТФ подложку. Затем полученная полимерная композиция выдерживалась в течение 24 час. в воде. При этом PAN полностью десорбировался из ПЭТФ подложки РОБС, но оставался в микропористой структуре селективного слоя

РОБС. Полученная таким образом РОБС далее была использована для определения ионов Cu(II) .

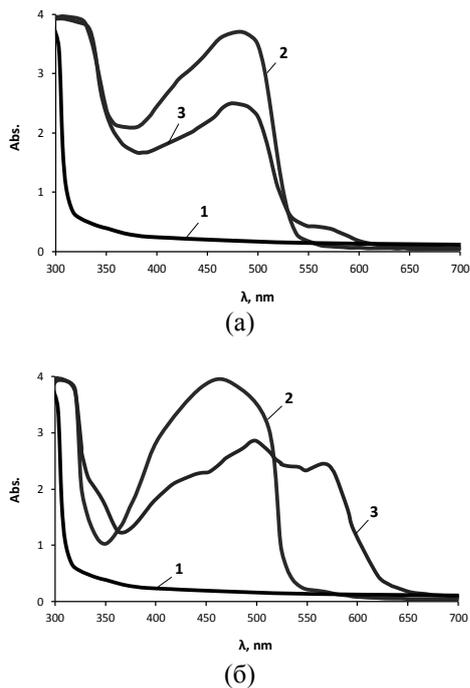


Рис. 3 – Электронные спектры PAN (1) и продуктов взаимодействия PAN с CuSO_4 (2), иммобилизованных на PAN (а) и на ОБС, полученного с использованием 0,5 мас. % ASiP-Cu-0,5 (б). $[\text{CuSO}_4] = 0,1 \text{ г/дм}^3$. $\text{pH}=7$

Fig. 3 – Electronic spectra of PAN (1) and products of interaction between PAN and CuSO_4 (2) immobilised on PAN (a) and on OBC obtained using 0.5 wt.% ASiP-Cu-0.5 (b). $[\text{CuSO}_4] = 0.1 \text{ g/dm}^3$. $\text{pH}=7$

Спектры поглощения PAN и его комплексов с CuSO_4 , иммобилизованных на ОБС и РОБС, демонстрируют существенные различия. Комплексы PAN с CuSO_4 , полученные на РОБС (рис. 4), отличаются более выраженным изменением формы спектров по сравнению с комплексами, полученными на ОБС (рис. 3). Важным с точки зрения практического приложения является хорошо выраженный электронный спектр для иммобилизованных на РОБС комплексов PAN с CuSO_4 , полученных при содержании CuSO_4 $0,001 \text{ г/дм}^3$ в анализируемом растворе.

Плёнки ОБС, полученные путём их отливания в чашки Петри достигают толщины 100 мкм, а для плёнок, отлитых на ПЭТФ подложку достигается толщина в 10 раз меньшая. Такое значительное уменьшение толщины плёнок обусловлено тем, что ОБС имеет низкую смачиваемость на стекле, но высокую смачиваемость на ПЭТФ плёнке. Благодаря этому становится возможным достижение таких малых толщин. В тонких реакционных слоях на химические процессы изоцианатов заметный вклад оказывает влага, содержащаяся в окружающем воздухе. При использовании в качестве модификатора ASiP-Cu-0,5 в структуре ОБС наблюдается наибольшее содержание мочевины и наименьшее содержание карбонильных групп. В результате ста-

новится возможным наиболее высокая полнота превращения ТДИ в О-полиизоцианатные блоки и их стабильность в составе ОБС.

Наблюдаемый модифицирующий эффект ASiP-Cu-0,5 на свойства селективного слоя РОБС можно объяснить взаимодействием компонентов ASiP-Cu-0,5 . Линейные кремнезёмы в его составе взаимодействуют с полиоксиэтиленовыми ответвлениями ASiP , образуя координационные связи с ионами Cu(II) . Взаимодействие между компонентами, вероятно, оказывает двойственное влияние: модифицирует свойства селективного слоя и катализирует реакцию образования мочевины с участием изоцианатных групп в орто-положении при формировании О-полиизоцианатных блоков. Наличие ионов Cu(II) , координированных с ASiP-Cu-0,5 , дополнительно ускоряет эту реакцию (рис. 1).

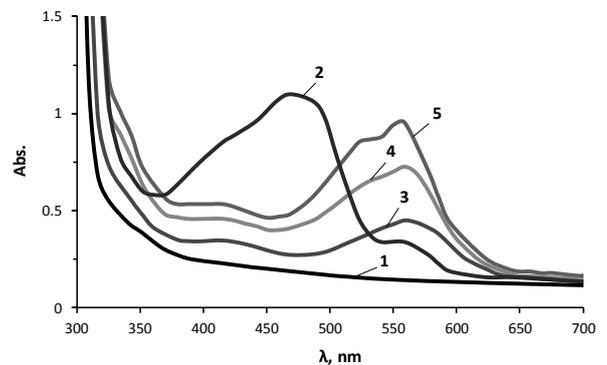


Рис. 4 – Электронные спектры РОБС (1), РОБС с иммобилизованным PAN (2), РОБС с иммобилизованными продуктами взаимодействия PAN с $[\text{CuSO}_4] = 0,001$ (3), $0,01$ (4), и $0,1$ (5) г/дм^3 . $\text{pH}=7$

Fig. 4 – Electronic spectra of ROBC (1), ROBC with immobilized PAN (2), ROBC with immobilized PAN interaction products with $[\text{CuSO}_4] = 0.001$ (3), 0.01 (4), and 0.1 (5) g/dm^3 . $\text{pH}=7$

В качестве другого примера использования ОБС, нанесённого на ПЭТФ подложку явилось определение ионов магния из водных растворов. Определение содержания магния (Mg(II)) является распространенной задачей в аналитических лабораториях. Магний может быть обнаружен в различных материалах, как природного происхождения, так и промышленного. В большинстве случаев качественное и количественное определение Mg(II) является сложной задачей так как большинство методов отличаются низкой селективностью. При спектрофотометрическом анализе ионов Mg(II) высокой селективностью и чувствительностью обладает реагент PHENAZO, который в щелочной среде с Mg(II) образует комплексное соединение сине-фиолетового цвета, раствор самого реагента окрашен в малиновый цвет.

На рисунке 5 представлены спектры поглощения PHENAZO и его комплексов с ионами Mg(II) , адсорбированных на РОБС. Установлено, что предел чувствительности реакции комплексообразования между органическим хромофором PHENAZO и Mg(II) в данной системе составляет 10^{-4} г/дм^3 . Использование PHENAZO, сорбированного на РОБС,

для определения содержания Mg(II) позволяет получить окрашенное соединение, устойчивое на протяжении длительного времени.

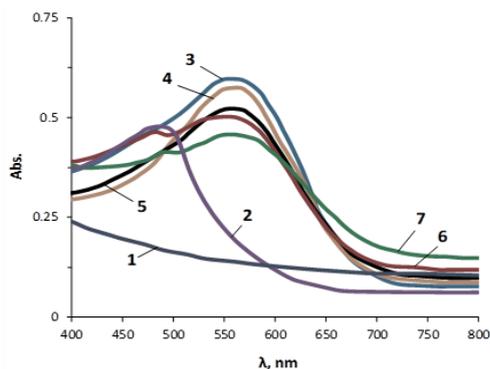


Рис. 5 – Электронные спектры РОБС (1), РОБС с иммобилизованным PHENAZO (2), РОБС с иммобилизованными продуктами взаимодействия PHENAZO с $[MgCl_2] = 1$ (3), 0.1 (4), 0.01 (5), 0.001 (6), 0.0001 (7) г/дм³. pH=9-10

Fig. 5 – Electronic spectra of ROBC (1), ROBC with immobilized PHENAZO (2), ROBC with immobilized products of PHENAZO interaction with $[MgCl_2] = 1$ (3), 0.1 (4), 0.01 (5), 0.001 (6), 0.0001 (7) g/dm³. pH=9-10

Выводы

С целью разработки аналитических сенсоров на основе микропористых блок-сополимеров (ОБС) была создана тестовая система (РОБС). В ней селективный слой ОБС был нанесен на полиэтилентерефталатную пленку, служащую подложкой.

Анализ электронных спектров показал, что аналитический реагент PAN и его комплексы с ионами Cu(II), иммобилизованные на ОБС и РОБС, демонстрируют значительные различия в спектральных характеристиках. Особое значение для практического применения имеет четко выраженный электронный спектр комплексов PAN с иммобилизованными на РОБС ионами Cu(II), наблюдаемый при концентрации ионов Cu(II) в анализируемом растворе, составляющей 0,001 г/дм³. РОБС также успешно исследованы для определения ионов Mg(II) в водных растворах с использованием реагента PHENAZO. Чувствительность реакции комплексообразования PHENAZO с ионами Mg(II) составила 0,0001 г/дм³.

Благодарность: Грант в форме субсидий программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 13 мая 2021 года № 729 «О мерах по реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература

1. M.A. Chamjangali, S. Soltanpanah, N. Goudarzi, *Sensors and Actuators B-chemical*, **138**, 251-256 (2009).
2. X. Xie, E Bakker, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **407**, 3899-3910 (2015).

3. M. Sadia, R. Naz, J. Khan, R. Khan, *Journal of Fluorescence*, **28**, 1281-1294. (2018).
4. M.D. López-Guerrero, M.D. Granado-Castro, M. Díaz-de-Alba, J. Lande-Durán, Casanueva-Marengo, *Microchemical Journal*, **157**, 104980 (2020).
5. V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, M.V. Gorbunova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, *Journal of Analytical Chemistry*, **74**, 1057-1063. (2019).
6. V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, M.V. Gorbunova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, *Journal of Analytical Chemistry*, **74**, 1057-1063 (2019).
7. J. Puguán, H. Kim, *Advanced Materials Research*. 622-623. (2012).
8. N.L. Filho, *Mikrochimica Acta*, **130**, 233-240 (1999).
9. G. Coullerez, P.H. Seeberger, M. Textor, *Macromolecular bioscience*, **6**(8), 634-647. (2006).
10. M. Algi, R. Sarigöl, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. **202**. 114419 (2024).
11. K. Matyjaszewski, *Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art in 2014*. (2015).
12. P. Liu, J. Song, *Journal of polymer science. Part A, Polymer chemistry*, **54** (9), 1268-1277 (2016).
13. K. Matyjaszewski, *Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization* (2012).
14. I.M. Davletbaeva, A.I. Mazil'nikov, I.I. Zaripov, R.S. Davletbaev, A.M. Gumerov, V.V. Parfenov, *Polym. Sci. Ser. B*, **60**, 34-40 (2018).
15. I.M. Davletbaeva, A.Y. Alentiev, Z.Z. Faizulina, I.I. Zaripov, R.Y. Nikiforov, V.V. Parfenov, A.V. Arkhipov, *Polymers*, **13**, 3579 (2021).
16. Ли Е.Д., Файзулина З.З., Давлетбаева А.Р., Сафиуллин К.Р., Сазонов О.О., Давлетбаев Р.С., *Вестник технологического университета*, **27** (6), 60-64 (2024).
17. З Файзулина З.З., Ли Е.Д., Сафиуллин К.Р., Сазонов О.О., Низамов А.А., Давлетбаева И.М., *Вестник технологического университета*, **27** (4), 92-96 (2024).
18. З.З. Файзулина, М.И.Сидорова, Н.А. Архипов, В.В. Парфенов, И.М. Давлетбаева, *Вестник технологического университета*, **25** (1), 22-27 (2022).
19. Е. Д. Ли, К. Р. Сафиуллин, Р. С. Давлетбаев, О. О. Сазонов, А. В. Архипов, И. М. Давлетбаева, *Вестник технологического университета*, **27** (8), 51-56 (2024).

References

1. M.A. Chamjangali, S. Soltanpanah, N. Goudarzi, *Sensors and Actuators B-chemical*, **138**, 251-256 (2009).
2. X. Xie, E Bakker, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **407**, 3899-3910 (2015).
3. M Sadia, R Naz, J Khan, R Khan, *Journal of Fluorescence*, **28**, 1281-1294. (2018).
4. M. D. López-Guerrero, M. D. Granado-Castro, M. Díaz-de-Alba, J. Lande-Durán, Casanueva-Marengo, *Microchemical Journal*, **157**, 104980 (2020).
5. V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, M.V. Gorbunova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, *Journal of Analytical Chemistry*, **74**, 1057-1063. (2019).
6. V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, M.V. Gorbunova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, *Journal of Analytical Chemistry*, **74**, 1057-1063 (2019).
7. J. Puguán, H. Kim, *Advanced Materials Research*. 622-623. (2012).
8. N. L. Filho, *Mikrochimica Acta*, **130**, 233-240 (1999).
9. G. Coullerez, P.H. Seeberger, M. Textor, *Macromolecular bioscience*, **6**(8), 634-647. (2006).
10. M. Algi, R. Sarigöl, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. **202**. 114419 (2024).
11. K. Matyjaszewski, *Controlled Radical Polymerisation: State-of-the-Art in 2014*. (2015).

12. P. Liu, J. Song, *Journal of polymer science. Part A, Polymer chemistry*, **54** (9), 1268-1277 (2016).
13. K. Matyjaszewski, *Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerisation* (2012).
14. I.M. Davletbaeva, A.I. Mazil'nikov, I.I. Zaripov, R.S. Davletbaev, A.M. Gumerov, V.V. Parfenov, *Polym. Sci. Ser. B*, **60**, 34-40 (2018).
15. I.M. Davletbaeva, A.Y. Alentiev, Z.Z. Faizulina, I.I. Zaripov, R.Y. Nikiforov, V.V. Parfenov, A.V. Arkhipov, *Polymers*, **13**, 3579 (2021).
16. E.D. Li, Z.Z. Faizulina, A.R. Davletbaeva, K.R. Safiullin, O.O. Sazonov, R.S. Davletbaev, *Herald of Technological University*, **27** (6), 60-64 (2024).
17. Z.Z. Faizulina, E.D. Li, K.R. Safiullin, O.O. Sazonov, A.A. Nizamov, I.M. Davletbaeva, *Herald of Technological University*, **27** (4), 92-96 (2024).
18. Z.Z. Faizulina, M.I. Sidorova, N.A. Arkhipov, V.V. Parfenov, I.M. Davletbaeva, *Herald of Technological University*, **25** (1), 22-27 (2022).
19. E. D. Li, K. R. Safiullin, R. S. Davletbaev, O. O. Sazonov, A. V. Arkhipov, I. M. Davletbaeva, *Herald of Technological University*, **27** (8), 51-56 (2024).

© **К. Р. Сафиуллин** – магистрант кафедры Технологии синтетического каучука (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, karimsafiullin01@yandex.ru; **Е. Д. Ли** – магистрант кафедры ТСК, КНИТУ, katystayls@gmail.com; **Р. С. Давлетбаев** – профессор кафедры Материаловедения и технологии материалов, Казанский государственный энергетический университет, darus@rambler.ru; **О. О. Сазонов** – доцент кафедры ТСК, КНИТУ, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. М. Давлетбаева** – профессор кафедры ТСК, КНИТУ, davletbaeva09@mail.ru.

© **К. Р. Сафиуллин** – Master-student of the Department of Technology of Synthetic Rubber (TSR), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, karimsafiullin01@yandex.ru; **Е. Д. Ли** – Master-student of the TSR department, KNRTU, katystayls@gmail.com; **Р. С. Давлетбаев** – Professor of the Material Science and Technology of Materials Department, Kazan State Energy University, darus@rambler.ru; **О. О. Сазонов** – Associate Professor of the TSR department, KNRTU, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. М. Давлетбаева** – Professor of the TSR department, KNRTU, davletbaeva09@mail.ru.

**Р. А. Крыев, А. М. Коробков, Е. Г. Белов,
С. В. Михайлов, Э. Р. Закирова**

ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

Ключевые слова: пиротехнические смеси, кремний, фторполимеры, скорость горения, энергетическая освещенность, продукты сгорания.

В статье представлены результаты экспериментальных исследований горения систем кремний-фтор-хлороорганические соединения (фторопласты марок Ф-3, Ф-32, Ф-4, Ф-40, Ф-42) в диапазоне изменения соотношения компонентов от 10 до 90 % масс. содержания горючего. Оценивалось время горения, энергетическая освещенность в диапазоне спектра 0,5-20,0 мкм по стандартной методике ГОСТ 2389-70. По полученным измерениям рассчитывалась скорость горения. Установлена экстремальная зависимость параметров горения с максимальными значениями линейной скорости горения и энергетической освещенности при содержании горючего в области 50 % масс. Определены концентрационные пределы горючести. Установлено, что концентрационный предел горючести для систем кремний – Ф-3 и кремний – Ф-40 составляет 40 – 80 % масс. содержания горючего; кремний – Ф-32 – 40 – 75 % масс. содержания горючего; кремний – Ф-42 и кремний – Ф-4 – 40 – 70 % масс. содержания горючего. В данных пределах поддерживается стабильное горение, при этом коэффициент уплотнения становится меньше с увеличением содержания кремния. Наибольшие значения энергетической освещенности достигаются для систем кремний – Ф-4 и кремний – Ф-40 и составляют 360-380 Вт/м². Характер образующихся твердых продуктов сгорания зависит от соотношения компонентов. До содержания горючего 50 % масс. при горении интенсивно образуется сажа. Микроскопический анализ данных продуктов показал, что они представляют собой нитевидные образования. Далее при увеличении содержания кремния более 50 % масс. количество сажи в продуктах горения снижается. Образуется твердый продукт сгорания в виде правильных колец.

**R. A. Kryev, A. M. Korobkov, E. G. Belov,
S. V. Mikhailov, E. R. Zakirova**

ENERGY-SATURATED MATERIALS BASED ON SILICON AND HALOGEN-CONTAINING POLYMERS: RESEARCH OF THE COMBUSTION PROCESS

Keywords: pyrotechnic mixtures, silicon, fluoropolymers, burning rate, energy luminance, combustion products.

The article presents the results of experimental studies of the combustion of silicon-fluorine-organochlorine compounds systems (fluoroplastics grades F-3, F-32, F-4, F-40, F-42) in the range of changing the ratio of components from 10 to 90% of the mass . fuel content. The burning time and energy illumination in the spectral range of 0.5-20.0 microns were assessed according to the standard GOST 2389-70 method. Based on the measurements obtained, the burning rate was calculated. An extreme dependence of combustion parameters with maximum values of linear combustion rate and energy illumination at a fuel content of 50 wt.% was established. Concentration limits of flammability have been determined. It has been established that the concentration limit of flammability for the silicon - F-3 and silicon - F-40 systems is 40 - 80 wt.% fuel content; silicon – F-32 – 40 – 75% wt. fuel content; silicon – F-42 and silicon – F-4 – 40 – 70% wt. fuel content. Within these limits, stable combustion is maintained, while the compaction coefficient becomes smaller with increasing silicon content. The highest values of energy illumination are achieved for the silicon - F-4 and silicon - F-40 systems and amount to 360-380 W/m². The nature of the resulting solid combustion products depends on the ratio of the components. Up to a fuel content of 50% wt. during combustion, soot is intensively formed. Microscopic analysis of these products showed that they are thread-like formations. Further, when the silicon content increases to more than 50% wt. the amount of soot in combustion products is reduced. A solid combustion product is formed in the form of regular rings.

Введение

Энергонасыщенные материалы на основе металлов и политетрафторэтилена привлекают внимание исследователей из-за высоких значений температуры горения и интенсивности излучения продуктов сгорания, возникающих при взаимодействии данных реагентов [1-5]. Однако исследование горения смеси кремния и фторполимера, в качестве которого использовался политетрафторэтилен, проводилось в основном за рубежом [6, 7]. В данной работе изучалось поведение при горении системы кремний-фторполимер (фторопласты различных марок) в условиях приближенных к применению в отечественной про-

мышленности с использованием сырьевой базы России. Работа по применению кремния в энергонасыщенных материалах проводится на кафедре Технология изделий из пиротехнических и композиционных материалов (КНИТУ).

Предварительно был проведен термодинамический расчет в пакете программ термодинамического анализа TERMPDS системы кремний-окислитель. В качестве окислителя были выбраны неорганические соединения (нитраты натрия, калия, бария, перхлорат калия) и фторопласт-4. По результатам данного расчета было установлено, что смесь кремния и фторопласта-4 (политетрафторэтилен) обладает более высокими значениями температуры горения и удельной теплотой сгорания, в отличие от составов кремния с

кислородсодержащими окислителями [8, 9].

На следующем этапе был проведен термодинамический расчет смесей кремния с различными фторопластами (Ф-3; Ф-32; Ф-40; Ф-42; Ф-4) в зависимости от соотношения компонентов. Установлено, что поведение системы кремний-фторопласт, независимо от их природы, существенно зависит от степени участия кислорода воздуха при термическом превращении, которое оказывает влияние, главным образом на температуру и состав конденсированных продуктов сгорания. При этом наибольшие значения температуры горения достигаются при содержании кремния 20-25 % масс. для систем кремний-фторопласт-3, кремний-фторопласт-32, кремний-фторопласт-4 и 5-10 % масс. содержания кремния для систем кремний-фторопласт-40, кремний-фторопласт-42 в случае использования собственных окислительных элементов смеси. При полном участии окислителя среды температура горения растет во всем диапазоне изменения концентрации горючего, при этом резкий подъем наблюдается в интервале 10-30 % масс. содержания кремния. Среди конденсированных продуктов сгорания наблюдаются такие как углерод, карбид кремния и несгоревший кремний, которые образуются при взаимодействии реагентов без участия среды; диоксид кремния, образующийся при дополнительном участии среды. Содержание того или иного продукта зависит от содержания кремния в составе. Также среди продуктов сгорания присутствуют вещества в газообразном состоянии, фториды и хлориды кремния, оксиды углерода, водорода в том случае, когда в химическом взаимодействии принимает участие кислород воздуха [10].

Объекты и методы исследования

На основе анализа результатов термодинамического расчета, опубликованных в статьях [8-10], были проведены экспериментальные исследования горения систем кремний – фтор-хлорорганические соединения (фторопласты марок Ф-3; Ф-32; Ф-40; Ф-42; Ф-4) в диапазоне изменения соотношения компонентов от 10 до 90 % масс. горючего. Природа полимеров выбиралась исходя из имеющейся номенклатуры и индивидуальных свойств, таких как содержание элементов фтора и хлора, в том числе количественное, а также теплофизические параметры (температура разложения, плавления и т.д.), свойства которых, в том числе структурные формулы, представлены в [11-15].

В качестве горючего использовался порошок кремния промышленного изготовления марки Кр-1, со средним размером частиц 16-19 мкм (определено по результатам дисперсного анализа на лазерном анализаторе Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950 в комплексной лаборатории «НаноАналитика»). Приготовление составов осуществлялось по принятой в пиротехнической промышленности методике. Формование образцов производилось методом глухого прессования на гидравлическом прессе ПСУ-50А по ГОСТ 310-60 при давлении 1000 кгс/см² (100 МПа) в пресс-инструменте диаметром 16,2 мм без оболочки.

Испытание образцов проводилось в вертикальной камере сжигания без обдува воздухом. Иницирование процесса горения смесей кремния и фторхлорорганики проводилось при дополнительном использовании воспламенительного пиротехнического состава, массой 0,5 г, который в свою очередь зажигался от нагретой спирали накаливания. Оценивалось время горения, энергетическая освещенность в диапазоне спектра 0,5-20,0 мкм по стандартной методике ГОСТ 2389-70. По полученным измерениям рассчитывалась скорость горения.

Обсуждение результатов исследования

Проведенные исследования позволили установить характер и концентрационные пределы горения, при данных условиях, кремния с различными фторопластами (рис. 1-2). Общей особенностью горения данных смесей является экстремальная зависимость параметров горения с максимальными значениями линейной скорости горения и энергетической освещенности при содержании горючего в области 50 % масс.

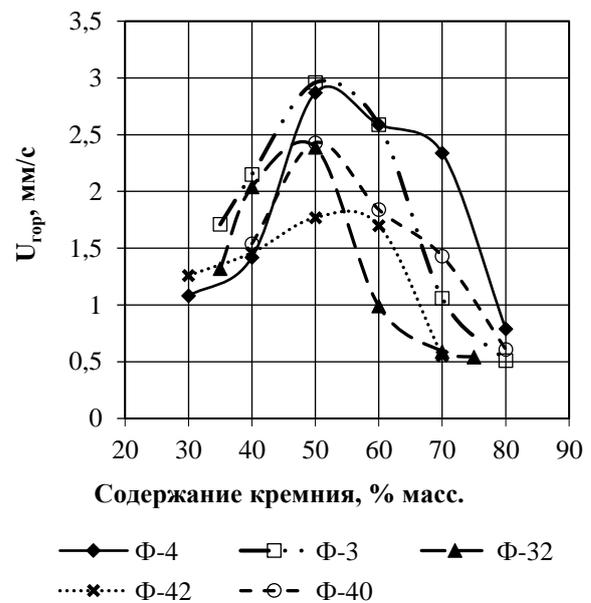


Рис. 1 – Зависимость линейной скорости горения ($U_{гор}$) смеси кремний-фторорганика от содержания кремния

Fig. 1 – Dependence of the linear combustion rate (U_{burn}) of a silicon-fluororganic mixture on silicon content

Концентрационные пределы горения для систем кремний – фторполимер составляют:

- кремний – Ф-3 – 35 – 80 % масс. содержания горючего;
- кремний – Ф-32 – 35 – 75 % масс. содержания горючего;
- кремний – Ф-42 – 30 – 70 % масс. содержания горючего;
- кремний – Ф-40 – 40 – 80 % масс. содержания горючего;

– кремний – Ф-4 – 30 – 80 % масс. содержания горючего.

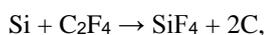
За предел горения было принято содержание кремния, при котором образец сгорал полностью. Как видно из полученных данных наиболее широким пределом горения обладает смесь из кремния и Ф-4. Однако, следует отметить, что для всех смесей нижний концентрационный предел горения составляет 30 – 40 % горючего; верхний концентрационный предел горения 70 – 80 %. Среди этих смесей следует выделить кремний – Ф-4 и кремний – Ф-42 которые устойчиво горят при концентрации горючего 30 %, что возможно связано с тем, что фторполимеры содержат максимальное количество фтора, 76 и 70 % соответственно.



Рис. 2 – Зависимость энергетической освещенности (E) смеси кремний-фторорганика от содержания кремния

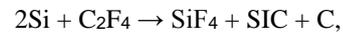
Fig. 2 – Dependence of irradiance (E) of a silicon-fluororganic mixture on silicon content

Известно, что максимальные значения параметров горения горючих смесей достигаются при концентрациях несколько выше стехиометрической, расчет которой производят по брутто-уравнению химической реакции или на основе результатов термодинамического расчета с использованием соответствующих программ, например, TERMPs. Стехиометрическое соотношение компонентов для смеси кремния и Ф-4, рассчитанное на основе уравнения химической реакции:



составляет 22 % масс. для кремния и 78 % масс. для фторопласта-4. При этом не учитывается участие кислорода воздуха. Подобный принцип расчета также приведен в соответствующих источниках [16-20] и согласуется с термодинамическим расчетом, проведенным на программе TERMPs [8-10], а также

по данным, представленных в зарубежной печати [21]. По результатам эксперимента при данной концентрации смесь не горит. Согласно данным термодинамического расчета системы кремний-Ф-4 при $\alpha = 0$ следует, что в качестве продуктов реакции, помимо SiF_4 , образуется SiC [8]. Учитывая данный факт, уравнение химической реакции записывается следующим образом:



а стехиометрическое соотношение компонентов составляет 36 % масс. для кремния и 64 % масс. для фторопласта-4. При данном соотношении компонентов смесь кремния и Ф-4 устойчиво горит при выбранных условиях эксперимента. Однако, максимальные значения параметров горения достигаются при концентрации кремния существенно превышающее, полученные значения.

Для получения объективной информации необходимо учитывать влияние кислорода воздуха на процесс горения. В реальных условиях образцы, подготовленные для сжигания, имеют плотность запрессовки менее единицы. Таким образом, априори, в процессе горения окислитель среды, заключенный, в том числе в межчастичное пространство гетерогенной системы, будет принимать участие в реакции горения. Тогда уравнение химической реакции, с учетом возможных продуктов реакции, полученных в результате термодинамического расчета при α больше нуля [8], можно записать следующим образом:



Стехиометрическое соотношение компонентов в этом случае составляет 39 % масс. для кремния, 46 % масс. для фторопласта-4 и 15 % масс. для кислорода воздуха. Суммарное содержание кремния и Ф-4 в системе составляет 85 %, так как при приготовлении пиротехнического состава используют определенное соотношение конденсированных компонентов, то 85 % можно принять за 100 % и, сделав пересчет для двухкомпонентной системы, получим, что соотношение компонентов при котором достигается стехиометрия составляет 46 % масс. для кремния и 54 % для фторопласта-4.

Таким образом, последнее уравнение химической реакции с гипотетическими продуктами наиболее полно отражает процесс горения системы кремний – Ф-4 и позволяет рассчитать ее стехиометрическую концентрацию, которая сходится с экспериментальными данными. Учитывая тот факт, что в реальных горючих системах максимальные значения параметров горения достигаются при концентрации горючего несколько выше стехиометрического, обусловленное диффузионными затруднениями, наибольшие значения скорости горения и энергетической освещенности для данной системы обнаруживаются при содержании кремния 50 % масс.

Так как все смеси кремния с фторхлорполимерами устойчиво горят при содержании горючего от

40 % до 70 %, то дальнейший анализ проведен в указанном диапазоне. Сравнительный анализ позволил установить, что при содержании кремния 40 % смеси с Ф-3 и Ф-32 имеют скорость горения 2,0-2,1 мм/с, а с Ф-4, Ф-40, Ф-42 – 1,40-1,55 мм/с. Увеличение содержания кремния до 50 % (несколько выше стехиометрического) приводит к повышению скорости горения до максимальных значений. Для систем кремний – Ф-3, кремний – Ф-4, до 3 мм/с; для систем кремний – Ф-40 и кремний – Ф-32 до 2,5 мм/с; для кремний – Ф-42 до 1,8 мм/с. Наибольшее увеличение происходит для системы кремний – Ф-4 (в 2 раза); для системы кремний – Ф-40 – 1,4 раза; кремний – Ф-3 – 1,6 раза; кремний – Ф-42 и кремний – Ф-32 – 1,2 раза. Дальнейшее увеличение содержания кремния приводит к уменьшению скорости горения до 2,5 мм/с для систем кремний – Ф-4 и кремний – Ф-3 в 1,11 и 1,14 раза соответственно. Наибольшее снижение наблюдается для системы кремний – Ф-32 в 2,4 раза; наименьшее снижение для смеси кремний – Ф-42 в 1,04 раза. Для системы кремний – Ф-40 снижение составляет 1,32 раза.

При содержании кремния 70 % скорость горения продолжает отличаться относительно максимальных значений. Наибольшее снижение наблюдается для системы кремний – Ф-32, кремний – Ф-42 и кремний – Ф-3 в 2,8-4,0 раза, наименьшее для смесей кремний – Ф-4 (1,2 раза) и кремний – Ф-40 (1,2 раза).

Общий анализ изменения скорости горения, рассматриваемых систем, показывает, что на отрезке изменения содержания кремния от 40 до 50 % масс. смеси кремния с фторхлорполимерами по резкому подъему данного параметра можно расположить в ряд: Si–Ф-32 → Si–Ф-42 → Si–Ф-3 → Si–Ф-40 → Si–Ф-4. На отрезке 50 – 60 % масс. содержания кремния по ее резкому уменьшению: Si–Ф-42 → Si–Ф-3 (Si–Ф-4) → Si–Ф-40 → Si–Ф-32. Таким образом, к наиболее реакционноспособным системам можно отнести смеси кремния с Ф-3, Ф-4 и Ф-40.

Анализ изменения энергетической освещенности для рассматриваемых систем показал, что наибольшее значения данного параметра достигаются для систем кремний – Ф-4 и кремний – Ф-40. Причем энергетическая освещенность практически одинакова для данных систем во всем диапазоне изменения концентрации кремния. На что также следует обратить внимание это, то, что рассматриваемый параметр горения позволяет четко выделить группы с близкими значениями параметров:

- 1) Кремний–Ф-4, кремний–Ф-40;
- 2) Кремний – Ф-42, кремний – Ф-32.

Система кремний – Ф-3 занимает промежуточное положение и близка по данному параметру к смеси кремния с Ф-40. Максимальное значение энергетической освещенности ($Вт/м^2$) достигается при соотношении горючее-окислитель 50/50 и составляет для систем: Si – Ф-4 – 362; Si – Ф-40 – 383; Si – Ф-3 – 291; Si – Ф-42 – 212; Si – Ф-32 – 183. Основными излучателями в ИК-области спектра при горении составов, содержащих кремний и фторорганический окислитель, являются сажа и диоксид кремния [22], наличие которых в продуктах сгорания подтверждается проведенными ранее термодинамическими расчетами.



Рис. 3 – Фотографии продуктов сгорания системы кремний-фторхлорполимер при содержании горючего менее 50 % масс. (общий вид)

Fig. 3 – Photographs of combustion products of the silicon-fluorochloropolymer system with a fuel content of less than 50% by weight

Характер продуктов горения рассматриваемых систем зависит от соотношения между горючим и окислителем. Условно, до содержания горючего 50 % масс. включительно при горении интенсивно образуются сажистые продукты горения, представляющие из себя «пух» (рис. 3). Микроскопический анализ данных продуктов показал, что они представляют собой нитевидные образования (рис. 4). Далее при увеличении содержания кремния более 50 % количество сажистых продуктов горения снижается. Образуется твердый продукт сгорания в виде правильных колец, по-видимому, такие образования возможны из-за разности температуры в центре образца и по периферии (рис. 5). Отдельно следует отметить спиновый режим горения всех образцов кремний – фторорганика, в особенности при содержании кремния больше 50 % масс., при котором на поверхности цилиндрического образца возникает небольшое светящееся пятно, движущееся по спирали по внешней части образца.



Рис. 4 – Микрофотографии продуктов сгорания системы кремний-фторхлорполимер при содержании горючего менее 50 % масс. (увеличение 200x)

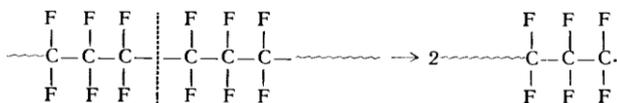
Fig. 4 – Microphotographs of combustion products of the silicon-fluorochloropolymer system with a fuel content of less than 50% by weight (magnification 200x)



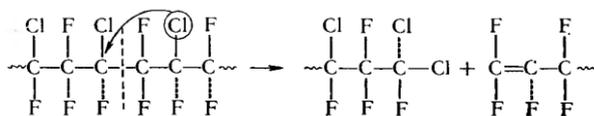
Рис. 5 – Фотографии продуктов сгорания системы кремний-фторхлорполимер при содержании горючего более 50 % масс. (общий вид)

Fig. 5 – Photographs of combustion products of the silicon-fluorochloropolymer system with a fuel content of more than 50% by weight

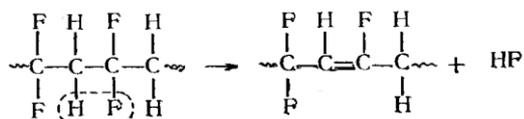
Различие в параметрах горения исследуемых смесей определяется кинетикой и составом продуктов разложения полимеров, которые в данном случае относятся к общему классу фторполимеров, но различаются элементным набором вещества, что в конечном итоге сказывается на свойствах вещества и поведении при горении. Например, пиролиз Ф-4 протекает по следующему механизму: разрыв связей в главной цепи приводит к образованию двух радикалов, которые в дальнейшем служат центрами реакции деполимеризации, протекающей по радикальному механизму и приводящей к образованию мономера.



Если же во фторполимере кроме атомов фтора содержатся атомы хлора, то благодаря меньшей энергии связи С-Сl атом хлора способен мигрировать, реакция будет протекать по другому механизму (реакция диспропорционирования макрорадикалов) и выход мономера уменьшится.



При наличии во фторполимере атомов водорода деструкция сопровождается образованием и отщеплением HF, в результате чего выход мономера практически равен нулю [11, 23-26].



Следует отметить, что при горении гетерогенных

конденсированных систем проявляется синергизм, при котором большое значение приобретает взаимодействие компонентов в процессе их термического взаимодействия, которое в свою очередь зависит, в том числе и от взаимного расположения дисперсных компонентов внутри системы и на поверхности горения [27]. Например, алюминий, магний, титан, цирконий и сплав АМ существенного влияния на температуру начала разложения Ф-32Л не оказывают, а кремний, медь, железо, цинк и никель приводят к резкому её снижению. Кривые ДТА показывают, что в присутствии алюминия, магния и сплава АМ тепловыделения незначительны, а в присутствии остальных металлов более существенны [11].

Заключение

В результате проведенных исследований получены закономерности горения кремния с фторхлорполимерами. Установлены концентрационные пределы горючести систем кремний-фторопласт-4, фторопласт-40, фторопласт-42, фторопласт-3, фторопласт-32, уплотненных при давлении прессования 100 МПа, которые составили 30-80 % масс. содержания горючего. Максимальные значения скорости горения и энергетической освещенности достигаются при содержании кремния 50 % масс. для всех систем.

Литература

1. Ш. Л. Гусейнов, С. Г. Федоров, *Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах*. Торус пресс, Москва, 2015. 256 с.
2. G. Boskovic, D. Negoicic, *Sci. Tech. Rev.*, **59**, 1, 70-77 (2009).
3. Е.-С. Koch, *Propell. Explos. Pyrot.*, **31**, 1, 3-19 (2006).
4. Е.-С. Koch, *Propell. Explos. Pyrot.*, **26**, 1, 3-11 (2001).
5. Е.-С. Koch, A. Dochnahl, *Propell. Explos. Pyrot.*, **25**, 37-40 (2000).
6. Е.-С. Koch, D. Clement, *Propell. Explos. Pyrot.*, **32**, 3, 205-212 (2007).
7. A. Ksistczak, H. Boniuk, S. Cudzilo, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **74**, 2, 569-574 (2003).
8. Р. А. Крыев, Л.К. Нурисламова, А.М. Коробков, *Вестник технологического университета*, **22**, 12, 68-70 (2019).
9. Р. А. Крыев, Л. К. Нурисламова, А. М. Коробков, *Всероссийская научно-методическая конференция «Современные проблемы специальной технической химии»* (Казань, Россия, 25-27 ноября, 2019). КНИТУ, Казань, 2019. с. 82-83.
10. Р. А. Крыев, А. М. Коробков, С. В. Михайлов, Э. Р. Закирова, *Вестник технологического университета*, **26**, 3, 53-57 (2023).
11. Ф. П. Мадыкин, Н. А. Тихонова, *Компоненты и продукты сгорания пиротехнических составов. Т.2. Полимеры и олигомеры*. Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, Казань, 2008.492 с.
12. Ю. А. Паншин, С. Г. Малкович, Ц. С. Дунаевская, *Фторопласты*. Химия, Ленинград, 1978. 232 с.
13. З. Л. Баскин, Д. А. Шабалин, Е. С. Выражейкин, С. А. Дедов, *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*, **LI**, 3, 13-23, (2008).
14. П. Таррант, В кн. *Фтор и его соединения*. Т. 2. Издательство «Иностранной литературы», Москва, 1956. с. 219-290.
15. М. Гудлицкий, *Химия органических соединений фтора*. ГНТХЛ, Москва, 1961. с. 309-316.

16. Г. А. Петров, А. Г. Петров, *Скорость распространения волны гомогенно–гетерогенных реакций в открытой гетерогенной химической системе*. Химия, Москва, 2001. 192 с.
17. А. А. Шидловский, *Основы пиротехники*. Машиностроение, 1973. 320 с.
18. В. Э. Мельников, *Современная пиротехника*. ППП «Типография «Наука», Москва, 2014. 480 с.
19. Н. М. Вареных [и др.], *Пиротехника*. КНИТУ, Казань, 2015. с. 61-62.
20. И. А. Абдуллин [и др.], *Гражданская пиротехника*. КНИТУ, Казань, 2013. с. 134-135.
21. Cole D. Yarrington, Steven F. Son, Timothy J. Foley, *Journal of Propulsion and Power*, **26**, 4, 734-743 (2010).
22. Chengkuan Shi, Jian Ju, Zejun Li, Zefeng Guo, Hua Guan, *3rd International Conference on Chemistry and Energy Research* (Shenzhen, China, October 23-25, 2020). IOP Publishing, Shenzhen, 2021. Volume 639. P. 012021.
23. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев, *Горение гетерогенных конденсированных систем*. Изд-во «Химия», Москва, 1967. 228 с.
24. Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков, *Горение полимерных материалов*. Наука, Москва, 1981. 280 с.
25. С. М. Решетников, И. С. Решетников, *Анатомия горения*. НГСС, Москва, 2014. 247 с.
26. С. Мадорский, *Термическое разложение органических полимеров*. Мир, Москва, 1967. 328 с.
27. С. А. Рашковский. Дисс. докт. физ.-мат. наук, Ин-т проблем механики РАН, Москва, 2004. 430 с.
10. R. A. Kryev, A. M. Korobkov, S. V. Mikhailov, E. R. Zakirova, *Herald of Technological University*, **26**, 3, 53-57 (2023).
11. F. P. Madyakin, N. A. Tikhonova, Components and combustion products of pyrotechnic compositions. T.2. Polymers and oligomers. Publishing house Kazan. state technol. University, Kazan, 2008. 492 p.
12. Yu. A. Panshin, S. G. Malkovich, Ts. S. Dunaevskaya, *Fluoroplastic. Chemistry*, Leningrad, 1978. 232 p.
13. Z. L. Baskin, D. A. Shabalin, E. S. Vyrasheikin, S. A. Dedov, Ros. chem. and. (*Journal of Russian Chemical Society named after D.I. Mendeleev*), LII, 3, 13-23, (2008).
14. P. Tarrant, In the book. Fluorine and its compounds. T. 2. Publishing house "Foreign Literature", Moscow, 1956. p. 219-290.
15. M. Gudlitsky, *Chemistry of organic fluorine compounds*. GNTHL, Moscow, 1961. p. 309-316.
16. G. A. Petrov, A. G. Petrov, Velocity of propagation of a wave of homogeneous–heterogeneous reactions in an open heterogeneous chemical system. Chemistry, Moscow, 2001. 192 p.
17. A. A. Shidlovsky, *Fundamentals of pyrotechnics*. Mechanical engineering, 1973. 320 p.
18. V. E. Melnikov, *Modern pyrotechnics*. PPP "Printing house "Nauka", Moscow, 2014. 480 p.
19. N. M. Varenykh [etc.], *Pyrotechnics*. KNRTU, Kazan, 2015. p. 61-62.
20. I. A. Abdullin [et al.], *Civil pyrotechnics*. KNRTU, Kazan, 2013. p. 134-135.
21. Cole D. Yarrington, Steven F. Son, Timothy J. Foley, *Journal of Propulsion and Power*, **26**, 4, 734-743 (2010).
22. Chengkuan Shi, Jian Ju, Zejun Li, Zefeng Guo, Hua Guan, *3rd International Conference on Chemistry and Energy Research* (Shenzhen, China, October 23-25, 2020). IOP Publishing, Shenzhen, 2021. Volume 639. P. 012021.
23. N. N. Bakhman, A. F. Belyaev, *Combustion of heterogeneous condensed systems*. Publishing house "Chemistry", Moscow, 1967. 228 p.
24. R. M. Aseeva, G. E. Zaikov, *Combustion of polymeric materials*. Nauka, Moscow, 1981. 280 p.
25. S. M. Reshetnikov, I. S. Reshetnikov, *Anatomy of combustion*. NGSS, Moscow, 2014. 247 p.
26. S. Madorsky, *Thermal decomposition of organic polymers*. Mir, Moscow, 1967. 328 p.
27. S. A. Rashkovsky. Diss. doc. physics and mathematics Sciences, Institute of Problems of Mechanics RAS, Moscow, 2004. 430 p.

References

1. Sh. L. Guseinov, S. G. Fedorov, *Nanopowders of aluminum, boron, aluminum and silicon borides in high-energy materials*. Toruspress, Moscow, 2015. 256 p.
2. G. Boskovic, D. Negoicic, *Sci. Tech. Rev.*, **59**, 1, 70-77 (2009).
3. E.-C. Koch, *Propell. Explos. Pyrot.*, **31**, 1, 3-19 (2006).
4. E.-C. Koch, *Propell. Explos. Pyrot.*, **26**, 1, 3-11 (2001).
5. E.-C. Koch, A. Dochnahl, *Propell. Explos. Pyrot.*, **25**, 37-40 (2000).
6. E.-C. Koch, D. Clement, *Propell. Explos. Pyrot.*, **32**, 3, 205-212 (2007).
7. A. Ksistczczak, H. Boniuk, S. Cudzilo, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **74**, 2, 569-574 (2003).
8. R. A. Kryev, L. K. Nurislamova, A. M. Korobkov, *Herald of Technological University*, **22**, 12, 68-70 (2018).
9. R. A. Kryev, L. K. Nurislamova, A. M. Korobkov, All-Russian scientific and methodological conference "Modern problems of special technical chemistry" (Kazan, Russia, November 25-27, 2019). KNRTU, Kazan, 2019. p. 82-83.

© **Р. А. Крыев** – к.т.н., доцент кафедры Технологии изделий из пиротехнических и композиционных материалов (ТИПКМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, kryivra@corp.knrtu.ru; **А. М. Коробков** – д.т.н., профессор кафедры ТИПКМ, КНИТУ, spektr@kstu.ru; **Е. Г. Белов** – д.т.н., профессор кафедры ТИПКМ, КНИТУ, spektr@kstu.ru; **С. В. Михайлов** – к.т.н., доцент кафедры ТИПКМ, КНИТУ, spektr@kstu.ru; **Э. Р. Закирова** – студент кафедры ТИПКМ, КНИТУ, spektr@kstu.ru.

© **Р. А. Kryev** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Technologies of Products from Pyrotechnic and Composite Materials (TPPCM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, kryivra@corp.knrtu.ru; **А. М. Korobkov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, the TPPCM department, KNRTU, spektr@kstu.ru; **Е. G. Belov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, the TPPCM department, KNRTU, spektr@kstu.ru; **S. V. Mikhailov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the TPPCM department, KNRTU, spektr@kstu.ru; **E. R. Zakirova** – Student, the TPPCM department, KNRTU, spektr@kstu.ru.

М. Е. Колпаков, А. Ф. Дресвянников, Е. А. Ермолаева

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ключевые слова: мультифрактал, фрактальная размерность, самоподобие, полиметаллические микрочастицы.

Мультифрактальный анализ представляет один из инструментов исследования сложных объектов с самоподобной структурой, например, дисперсных полиметаллических систем. В данной работе рассматривается применение мультифрактального анализа для описания и оценки характеристик дисперсных полиметаллических систем (Fe-Al-Co, Fe-Al-Cr, Fe-Al-Mo), полученных методом гальванического замещения. В результате исследования выявлены важные аспекты, такие, как распределение фрактальных размерностей, что позволяет глубже понять механизмы формирования и развития структур в полиметаллических системах. Представленные результаты могут быть полезны для разработки новых материалов и технологий, а также для улучшения существующих методов анализа и контроля качества полиметаллических систем. Показано, что спектр обобщенных фрактальных размерностей Fe-Al-Co подобен спектру додекаэдра Серпинского - S-образная нисходящая кривая. Рассчитанная обобщенная фрактальная размерность равна 1,662, что свидетельствует о меньшей сложности структуры образца Fe-Al-Co по сравнению с модельным додекаэдром Серпинского. На микрофотографии частицы синтезированного дисперсного образца системы Fe-Al-Cr представлена агломерированная структура микронных размеров, которая, в свою очередь, сформирована из связанных друг с другом сфероподобных образований размером 50-200 нм. Спектр обобщенных фрактальных размерностей Fe-Al-Cr также представляет собой S-образную восходящую кривую. Обобщенная фрактальная размерность в данном случае составляет 1,881, что выше, чем у образца дисперсной системы Fe-Al-Co. Полученные результаты показали, что мультифрактальный спектр и распределение фрактальных размерностей могут служить инструментами анализа механизмов формирования и эволюции структуры полиметаллических систем. Это открывает новые возможности для разработки инновационных материалов с заданными свойствами, улучшения существующих технологий и контроля качества материалов.

М. Е. Kolpakov, A. F. Dresvyannikov, E. A. Ermolaeva

MULTIFRACTAL ANALYSIS OF DISPERSED POLYMETALLIC SYSTEMS

Keywords: multifractal, fractal dimension, self-similarity, metal microparticles.

Multifractal analysis is one of the tools for studying complex objects with self-similar structure, such as dispersed poly metallic systems. This paper deals with the application of multifractal analysis to describe and evaluate the characteristics of dispersed poly metallic systems (Fe-Al-Co, Fe-Al-Cr, Fe-Al-Mo) obtained by galvanic substitution. The study reveals important aspects, such as the distribution of fractal dimensions, which allows a deeper understanding of the mechanisms of formation and development of structures in poly metallic systems. The presented results can be useful for the development of new materials and technologies, as well as for the improvement of existing methods of analysis and quality control of poly metallic systems. It is shown that the spectrum of generalized fractal dimensions of Fe-Al-Co is similar to the spectrum of the Serpinsky dodecahedron - an S-shaped downward curve. The calculated generalized fractal dimension is 1.662, which indicates a lower complexity of the Fe-Al-Co sample structure compared to the model Serpinsky dodecahedron. The micrograph of a particle of the synthesized Fe-Al-Cr disperse sample shows an agglomerated structure of micron dimensions, which, in turn, is formed from interconnected spherical-like formations of 50-200 nm in size. The spectrum of generalized fractal dimensionality of Fe-Al-Cr also presents an S-shaped rising curve. The generalized fractal dimension in this case is 1.881, which is higher than that of the Fe-Al-Co dispersed system sample. The obtained results have shown that the multifractal spectrum and the distribution of fractal dimensions can serve as tools for analyzing the mechanisms of formation and evolution of the structure of poly metallic systems. This opens up new opportunities for the development of innovative materials with specified properties, improvement of existing technologies and quality control of materials.

Пористые частицы различных веществ и материалов как правило имеют чрезвычайно сложную внутреннюю структуру, которую сложно адекватно представить с помощью приемов евклидовой геометрии [1]. Применение фрактального анализа для описания систем с так называемыми фрактальными сложными формами симметрии представляет собой одно из перспективных направлений в исследовании свойств материалов [2].

В упрощенном виде под фракталом понимают геометрическое образование, параметры которого описываются дробными размерностями. В отличие от топологической, фрактальная размерность может принимать нецелочисленные значения [3].

Общая закономерность геометрических свойств физического мира, открытая Б.Б. Мандельбротом [4]

и проявляющаяся в самоподобии его строения, находит множество применений в материаловедении и открывает новые возможности для описания неупорядоченных микроструктур материалов с использованием строгих количественных характеристик, таких как фрактальная размерность.

За последние несколько десятилетий было предложено множество синтетических методов получения фрактальных материалов – одним из них является метод электрохимического восстановления. Так, например, в работе [5] трехмерные фрактальные наноструктуры Ag получены с помощью подхода, основанного на реакции замещения между дисперсным Mg и раствором AgNO₃. Аналогичным образом созданы разветвленные фрактальные наноструктуры Au [6]. С помощью совместного электроосаждения

синтезированы биметаллических фрактальные структуры Cu/Ag [7]. Использование водорода в процессе электрохимического восстановления Ni^{2+} и Cu^{2+} приводит к формированию иерархически структурированного трехмерного металлического фрактального материала, состоящего из сплава Ni-Cu [8]. Восстановление предшественников Pt, Pd и Cu на алюминиевой подложке способствует образованию кластеров PtPdCu, которые постепенно эволюционируют во фрактальные структуры [9].

В работе [10] определена фрактальная размерность микрочастиц алюминия, а также железоалюминиевых и железных частиц, полученных в водных растворах. Однако, поскольку синтезированные дисперсные полиметаллические системы представляют собой неоднородные фрактальные объекты, для полного их описания, в отличие от регулярных фракталов, недостаточно введения одной величины – фрактальной размерности, в данном случае необходим спектр таких размерностей.

Поэтому целью работы является количественное определение уровня самоорганизации и степени упорядоченности микрочастиц полиметаллических систем, полученных методом гальванического замещения в водных растворах.

Постоянная фрактальная размерность не может точно описать неоднородный объект. Цифровые изображения со сложной структурой можно анализировать и классифицировать с помощью мультифрактального подхода. Мультифрактал - математическая концепция, которая обобщает значения фракталов. В то время, как традиционные фракталы описываются одной фрактальной размерностью, мультифракталы включают множество значений фрактальной размерности, позволяющих учитывать сложную и неоднородную природу объекта или явления.

Мультифрактал представляет собой совокупность фракталов, каждый из которых характеризуется своей размерностью, а мультифрактальные спектры позволяют описывать объект, не прибегая к расчетам множества фрактальных размерностей, входящих в состав мультифрактала.

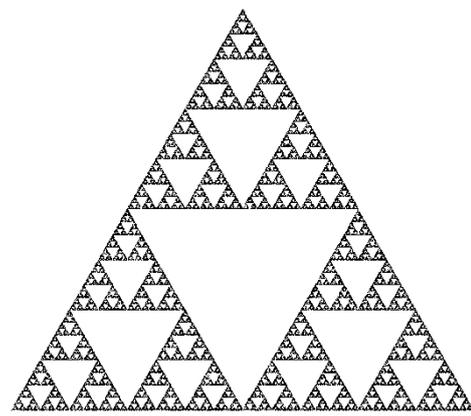
Для мультифрактальной параметризации использовали программный комплекс MFRDrom В.Г. Встовского [11], который применяют для компьютерной мультифрактальной обработки изображений на основе метода генерации мер огрубленных разбиений с использованием алгоритмов автоматического выбора масштабов и статистического анализа спектров.

В качестве примеров обычного фрактала и мультифрактала на рис.1 приведены два треугольника Серпинского: один – однородный (регулярный) (рис.1а), второй – неоднородный, специально частично высветленный (рис.1в).

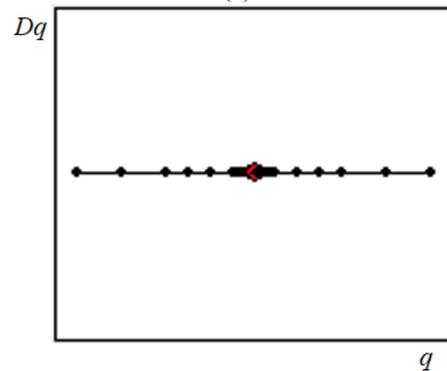
Видно (рис.1в), что точки внутри второго треугольника распределены неравномерно – большая их часть находится у левой нижней вершины и ее преобразов.

Фрактальная размерность однородного треугольника Серпинского (рис.1а) определяется как мера сложности его структуры и может быть вычислена с использованием формулы

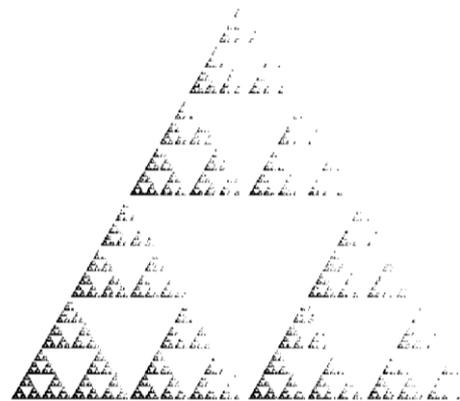
$$D = \lg(N)/\lg(1/r) = \lg(3)/\lg(1/(1/2)) \approx 1,585.$$



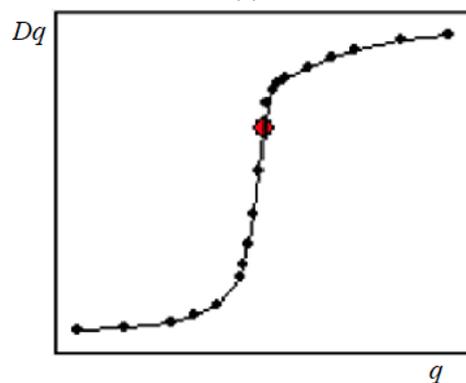
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 1 – Треугольники Серпинского (а - однородный, в – неоднородный) и соответствующие спектры обобщенных фрактальных размерностей (б, г)
 Fig. 1 – Sierpinsky triangles (a - homogeneous, c - inhomogeneous) and corresponding spectra of generalized fractal dimensions (b, d)

Это значение указывает на то, что треугольник Серпинского имеет фрактальную размерность примерно 1,585, что подтверждает его самоподобную структуру и сложность.

В контексте мультифрактального анализа, Dq (мультифрактальная спектральная размерность) является функцией параметра q , который управляет взвешиванием различных масштабов в анализе. Кривая $Dq(q)$ может быть как восходящей, так и нисходящей, и это различие отражает разные аспекты структуры исследуемого объекта.

Для однородного треугольника Серпинского мультифрактальная спектральная размерность $Dq = const$, т.е. не зависит от параметра степенного разложения q (рис.1б). Следовательно, данное множество точек представляет собой обычный регулярный фрактал, который характеризуется всего лишь одной величиной - фрактальной размерностью.

Для неоднородного треугольника Серпинского функция Dq меняется от параметра степенного разложения q , представляя собой S-образную восходящую кривую (рис.1г). Восходящая кривая указывает на то, что в структуре объекта преобладают мелкие детали. Это означает, что при увеличении q (т.е., при большем весе мелких масштабов) размерность Dq возрастает, что говорит о большой сложности и разнообразии мелких структур. Рассчитанная обобщенная фрактальная размерность неоднородного треугольника Серпинского составляет 1,278 (табл.1).

Таблица 1 – Результаты мультифрактального анализа

Table 1 – Results of multifractal analysis

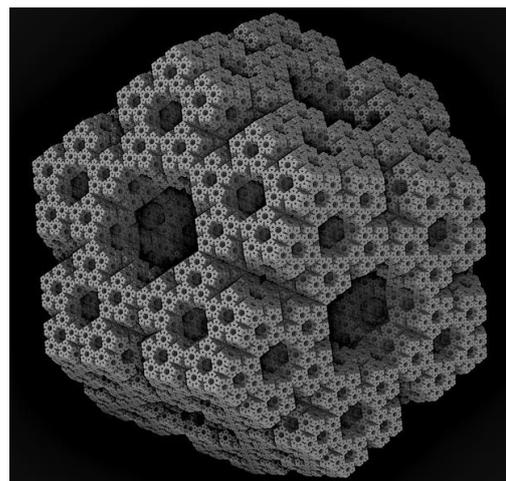
Образец	Обобщенная фрактальная размерность	Коэффициент корреляции
Треугольник Серпинского (однородный)	1,585	1,000
Треугольник Серпинского (неоднородный)	1,278	0,998
Додекаэдр Серпинского	1,998	0,999
Частица Fe-Al-Co	1,662	0,986
Частица Fe-Al-Cr	1,881	0,999
Частица Fe-Al-Mo	1,928	0,999

Различие значений фрактальной размерности однородного и неоднородного треугольников Серпинского может быть связано с тем, что однородный треугольник Серпинского создается путем удаления одинаковых частей на каждом уровне итерации, что приводит к высокорегулярной и самоподобной структуре.

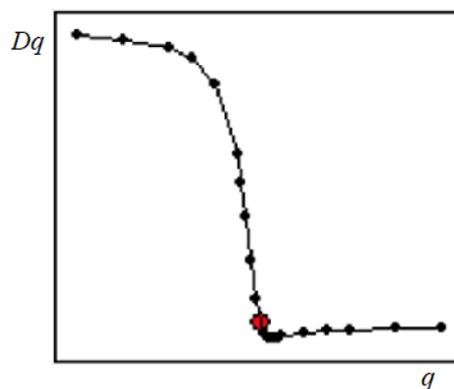
В случае неоднородного треугольника Серпинского, вместо равномерного удаления одинаковых частей, могут применяться разные приемы изъятия или добавления сегментов на каждом уровне. Это приводит к меньшей регулярности и неоднородной структуре, которая не сохраняет самоподобие в той же степени, что и однородный треугольник Серпинского. В

результате фрактальная размерность уменьшается, так как структура теряет часть своей сложности и регулярности, что отражается в меньшей обобщенной фрактальной размерности. Неоднородность и меньшая самоподобность приводят к тому, что треугольник становится более «простым» с точки зрения фрактальной геометрии, что и объясняет меньшую фрактальную размерность.

Еще одним примером геометрической структуры с фрактальными свойствами является модельный додекаэдр Серпинского (рис.2а). Он получен в процессе итерационного «разделения» граней правильного додекаэдра на меньшие части.



(а)



(б)

Рис. 2 – Додекаэдр Серпинского (а) и соответствующий спектр обобщенных фрактальных размерностей (б)

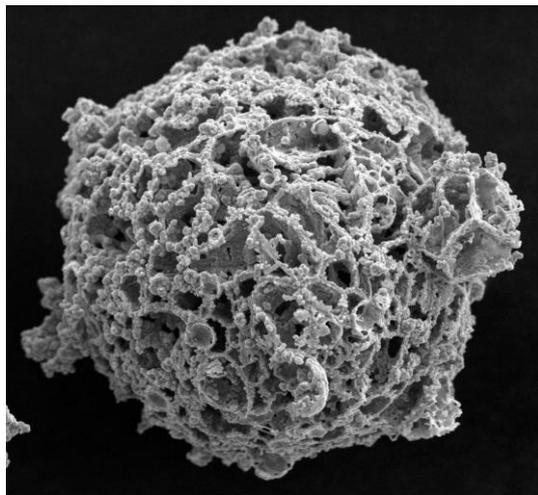
Fig. 2 – Sierpinsky dodecahedron (a) and the corresponding spectrum of generalised fractal dimensions (b)

Мультифрактальная спектральная размерность Dq додекаэдра Серпинского зависит от параметра степенного разложения q , представляя собой S-образную нисходящую кривую (рис.2б), которая указывает на то, что в структуре объекта преобладают крупные детали. При увеличении q (т.е., при большем весе мелких масштабов) размерность Dq уменьшается, что указывает на меньшее разнообразие и сложность мелких структур по сравнению с крупными. Рассчитанная обобщенная фрактальная размерность составляет 1,998 (табл.1), что свидетельствует о высокой степени слож-

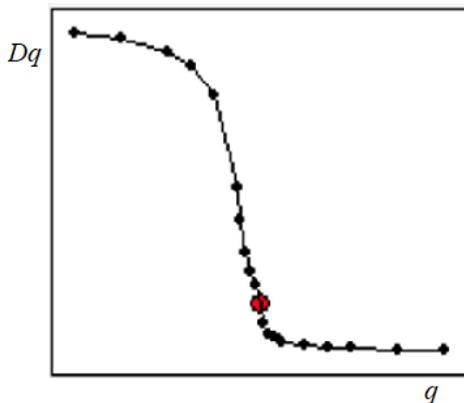
ности структуры додекаэдра, заполняющей пространство с высокой плотностью и детализацией.

Подобный подход был применен для мультифрактального анализа дисперсных полиметаллических систем на основе железа и алюминия (Fe-Al-Co, Fe-Al-Cr, Fe-Al-Mo).

Микрофотография частицы полиметаллической системы Fe-Al-Co представлена на рис.3а [12]. Частица представляет собой объемную «конструкцию» микронных размеров, структура которой формируется из сферических элементов, объединенных в линейные и планарные образования. При этом можно отметить развитую поверхность и значительную пористость таких частиц. Спектр обобщенных фрактальных размерностей Fe-Al-Co подобен спектру додекаэдра Серпинского - S-образная нисходящая кривая (рис.3б).



(а)



(б)

Рис. 3 – Микрофотография частицы системы Fe-Al-Co (а) и соответствующий спектр обобщенных фрактальных размерностей (б)

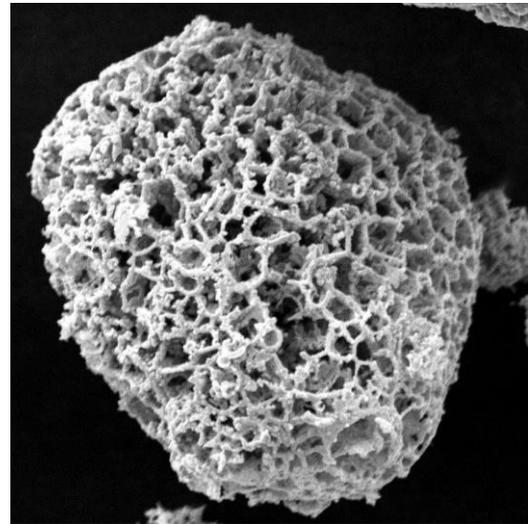
Fig. 3 – Microphotograph of a particle of Fe-Al-Co system (а) and the corresponding spectrum of generalized fractal dimensions (b)

Рассчитанная обобщенная фрактальная размерность равна 1,662 (табл.1), что свидетельствует о меньшей сложности структуры образца Fe-Al-Co по сравнению с модельным додекаэдром Серпинского.

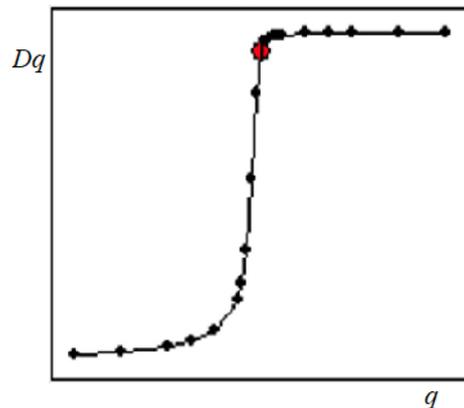
Микрофотография частицы синтезированного дисперсного образца системы Fe-Al-Cr приведена на рис.4а [13] – это агломерированная структура мик-

ронных размеров, которая, в свою очередь, сформирована из связанных друг с другом сфероподобных образований размером 50-200 нм.

Спектр обобщенных фрактальных размерностей Fe-Al-Cr представляет собой S-образную восходящую кривую (рис.4б). Рассчитанная обобщенная фрактальная размерность 1,881 (табл.1) – в данном случае больше, чем у образца Fe-Al-Co.



(а)



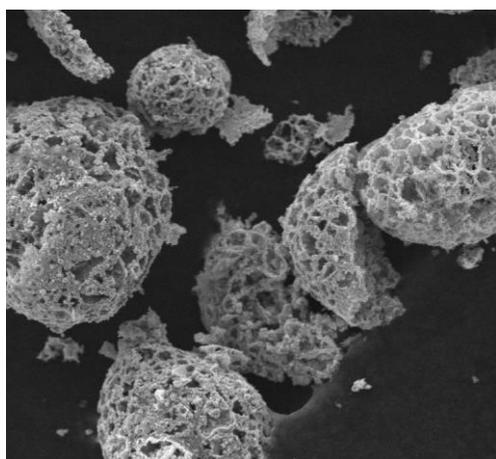
(б)

Рис. 4 – Микрофотография частицы системы Fe-Al-Cr (а) и соответствующий спектр обобщенных фрактальных размерностей (б)

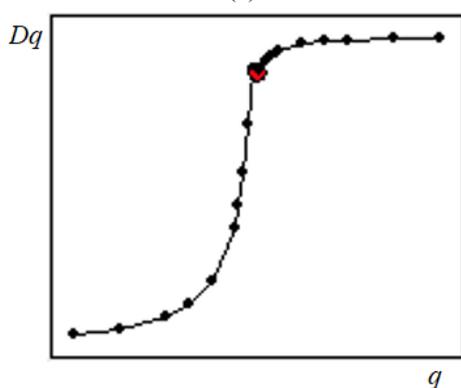
Fig. 4 – Microphotograph of a particle of Fe-Al-Cr system (а) and corresponding spectrum of generalized fractal dimensions (b)

Микрофотография частиц синтезированного образца дисперсной системы Fe-Al-Mo представлена на рис.5а [14]. Частицы, характеризуются сложным профилем поверхности, сформированной из геометрически сложных переплетений субмикронных и наноразмерных образований, имеющих цепочечную и сетчатую структуру.

Спектр обобщенных фрактальных размерностей Fe-Al-Mo подобен спектру образца Fe-Al-Cr – S-образная восходящая кривая (рис.5б). Рассчитанная обобщенная фрактальная размерность 1,928 (табл.1) – наибольшая среди всех рассмотренных синтезированных образцов и приближающаяся к таковой для модельного додекаэдра Серпинского.



(a)



(б)

Рис. 5 – Микрофотография частиц системы Fe-Al-Mo (а) и соответствующий спектр обобщенных фрактальных размерностей (б)

Fig. 5 – Microphotograph of particles of Fe-Al-Mo system (a) and corresponding spectrum of generalized fractal dimensions (b)

Достаточно высокие значения корреляционных коэффициентов (табл.1) позволяют утверждать, что именно мультифрактальный, а не монофрактальный спектр является типичным для рассматриваемых поверхностей и именно мультифрактальные параметры системы должны использоваться для адекватного описания таких частиц.

В ходе исследования продемонстрирована значимость мультифрактального анализа для оценки дисперсных полиметаллических систем. Его применение позволяет выявить структурную неоднородность и многоуровневые свойства таких систем, что невозможно осуществить с использованием традиционных методов.

Восходящая и нисходящая части кривой Dq предоставляют информацию о различных аспектах неоднородности мультифрактальной меры [15]. Восходящие кривые указывают на увеличение сложности, тогда как нисходящие - на ее уменьшение. Анализ формы кривой Dq позволяет получить ценные сведения о структуре и свойствах мультифрактальных систем.

Полученные результаты показали, что мультифрактальный спектр и распределение фрактальных размерностей могут служить инструментами анализа механизмов формирования и эволюции структуры

полиметаллических систем. Это открывает новые возможности для разработки инновационных материалов с заданными свойствами, улучшения существующих технологий и контроля качества материалов.

Благодаря мультифрактальному анализу становится возможным более точно охарактеризовать внутреннюю структуру дисперсных полиметаллических систем (например: Fe-Al-Co, Fe-Al-Cr, Fe-Al-Mo), что способствует дальнейшему развитию новых подходов к количественной оценке пористых порошковых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008). Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета».

Литература

1. H.P. Tang, J.Z. Wang, J.L. Zhu, Q.B. Ao, J.Y. Wang, B.J. Yang, Y.N. Li, *Powder Technol.*, **217**, 383-387 (2012).
2. J.Z. Wang, J. Ma, Q.B. Ao, H. Zhi, H.P. Tang, *J. Chem.*, **2015**, 427297 (2015).
3. В.В. Поляков, С.В. Кучерявский, *Письма в ЖТФ*, **27**, 592-593 (2001).
4. B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, N.Y., 1983. 480 p.
5. G. Zhang, S. Sun, M.N. Banis, R. Li, M. Cai, X. Sun, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 6, 2493-2499 (2011).
6. J. Huang, X. Han, D. Wang, D. Liu, T. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 18, 9148-9154 (2013).
7. D. Li, J. Liu, H. Wang, C.J. Barrow, W. Yang, *Chem. Commun.*, **52**, 10968-10971 (2016).
8. X. Cui, P. Xiao, J. Wang, M. Zhou, W. Guo, Y. Yang, Y. He, Z. Wang, Y. Yang, Y. Zhang, Z. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 4488-4493 (2017).
9. Y.-X. Xiao, J. Ying, G. Tian, X. Yang, Y.-X. Zhang, J.-B. Chen, Y. Wang, M.D. Symes, K.I. Ozoemena, J. Wu, X.-Y. Yang, *Nano Lett.*, **21**, 18, 7870-7878 (2021).
10. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, *Журн. физ. химии*, **80**, 2, 321-327 (2006).
11. Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, И.Ж. Бунин, *Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов*. РХД, Москва, 2001. 116 с.
12. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Р.А. Назипов, *Журн. физ. химии*, **91**, 6, 1024-1029 (2017).
13. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Е.А. Ермолаева, *Неорган. материалы*, **52**, 1, 19-24 (2016).
14. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Е.А. Ермолаева, *Журн. неорг. химии*, **62**, 3, 368-374 (2017).
15. S. Jurecka, P.P. Sahoo, P. Cendula, *Appl. Phys. A*, **130**, 179 (2024).

References

1. H. P. Tang, J. Z. Wang, J.L. Zhu, Q.B. Ao, J.Y. Wang, B.J. Yang, Y.N. Li, *Powder Technol.*, **217**, 383-387 (2012).
2. J.Z. Wang, J. Ma, Q.B. Ao, H. Zhi, H.P. Tang, *J. Chem.*, **2015**, 427297 (2015).

3. V.V. Polyakov, S.V. Kucheryavsky, *Letters in ZhTF*, **27**, 592-593 (2001).
4. B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, N.Y., 1983. 480 p.
5. G. Zhang, S. Sun, M.N. Banis, R. Li, M. Cai, X. Sun, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 6, 2493-2499 (2011).
6. J. Huang, X. Han, D. Wang, D. Liu, T. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 18, 9148-9154 (2013).
7. D. Li, J. Liu, H. Wang, C.J. Barrow, W. Yang, *Chem. Commun.*, **52**, 10968-10971 (2016).
8. X. Cui, P. Xiao, J. Wang, M. Zhou, W. Guo, Y. Yang, Y. He, Z. Wang, Y. Yang, Y. Zhang, Z. Lin, *Angew. Chem. Int.Ed.*, **56**, 4488-4493 (2017).
9. Y.-X. Xiao, J. Ying, G. Tian, X. Yang, Y.-X. Zhang, J.-B. Chen, Y. Wang, M.D. Symes, K.I. Ozoemena, J. Wu, X.-Y. Yang, *Nano Lett.*, **21**, 18, 7870-7878 (2021).
10. A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, *Russian J. of Physical Chemistry*, **80**, 2, 321-327 (2006).
11. G.V. Vstovsky, A.G. Kolmakov, I.J. Bunin, *Introduction to multifractal parameterisation of material structures*. RCD, Moscow, 2001. 116 p.
12. A.F. Dresviannikov, M.E. Kolpakov, R.A. Nazipov, *Russian J. of Physical Chemistry*, **91**, 6, 1024-1029 (2017).
13. A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, E.A. Ermolaeva, *Inorganic materials*, **52**, 1, 19-24 (2016).
14. A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, E.A. Ermolaeva, *Russian J. of Inorganic Chemistry*, **62**, 3, 368-374 (2017).
15. S. Jurecka, P.P. Sahoo, P. Cendula, *Appl. Phys. A*, **130**, 179 (2024).

© **М. Е. Колпаков** – д-р хим. наук, профессор кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХ-СМК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, KolpakovME@corp.knrtu.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой Технологии электрохимических производств, КНИТУ, alfedr@kstu.ru; **Е. А. Ермолаева** – канд. хим. наук, доцент кафедры АХСМК, КНИТУ.

© **М. Е. Колпаков** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management (ACCQM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, KolpakovME@corp.knrtu.ru; **A. F. Dresvyannikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the Electrochemical Production Technologies department, KNRTU, alfedr@kstu.ru; **E. A. Ermolaeva** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the ACCQM department, KNRTU.

С. С. Ившин, А. А. Ившина, А. В. Федоров

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ УП-624 НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ

Ключевые слова: разбавитель, эпоксидный компаунд, модификация, физико-механические свойства.

Модификация компонентов используемых в создании композиционных материалов является важным направлением разработки и производства новых эффективных композитов. Базовым модификатором широко распространенных эпоксидных компаундов является разбавитель, способствующий значительному снижению вязкости связующего, тем самым улучшая технологичность и взаимодействие на границе матрица-наполнитель. Основные производства некоторых активных разбавителей, в частности типа УП, были утрачены, поскольку располагались на территории Украины. Появление альтернативных поставщиков на рынке открывает вопрос применения активных разбавителей данного типа взамен широко применяемому ДЭГ-1, оказывающему негативное влияние на прочностные свойства связующих на эпоксидной основе. В работе представлены результаты исследования влияния разбавителя активного типа марки УП-624 на физико-механические характеристики эпоксидных компаундов на примере модельной системы: эпоксидная смола марки ЭД-20 – полиэтиленполиамин (ПЭПА) взятых в соотношении 10 к 1. Установлено, что в отличие от широко используемого активного разбавителя марки ДЭГ-1 рассматриваемый УП-624 в результате встраивания в структуру связующего повышает ее плотность, что находит отражение в повышении модуля упругости на 35% и приводит к увеличению предела прочности в 4 раза в сравнении с исходным образцом. Кроме того, модификация эпоксидного компаунда активным разбавителем марки УП-624 позволяет увеличить его адгезионную прочность на 12% на каждые 5% добавки. Получены зависимости, описывающие влияние концентрации активного разбавителя марки УП-624 на физико-механические характеристики эпоксидного компаунда, что позволит прогнозировать поведение вновь создаваемых и уже существующих композиций.

S. S. Ivshin, A. A. Ivshina, A. V. Fedorov

INFLUENCE OF ACTIVE DILUENT UP-624 ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOUNDS

Keywords: diluent, epoxy compound, modification, physical and mechanical properties.

Modification of components used in the creation of composite materials is an important direction in the development and production of new effective composites. The basic modifier of widespread epoxy compounds is a diluent, which contributes to a significant reduction in the viscosity of the binder, thereby improving processability and interaction at the matrix-filler interface. The main production of some active diluents, in particular of the UP type, has been lost as they were located in Ukraine. The emergence of alternative suppliers on the market opens the question of the use of active diluents of this type to replace the widely used DEG-1, which has a negative impact on the strength properties of epoxy-based binders. The paper presents the results of research of the influence of active diluent of UP-624 type on physical and mechanical characteristics of epoxy compounds on the example of model system: epoxy resin of ED-20 grade - polyethylene polyamine (PEPA) taken in the ratio of 10 to 1. It is established that unlike the widely used active diluent of DEG-1 brand, the considered UP-624 as a result of incorporation into the structure of the binder increases its density, which is reflected in the increase of elastic modulus by 35% and leads to an increase in tensile strength by 4 times compared to the original sample. In addition, modification of epoxy compound with active diluent of UP-624 grade allows increasing its adhesive strength by 12% for every 5% of the additive. Dependences describing the influence of the concentration of active diluent of UP-624 brand on the physical and mechanical characteristics of epoxy compound have been obtained, which will allow predicting the behaviour of newly created and existing compositions.

Введение

Создание новых композиционных материалов невозможно без совершенствования входящих в их состав компонентов. Не смотря на малое содержание матричные материалы или связующие выполняют важную роль по обеспечению целостности формируемого композита. Совершенствование подобных материалов позволяет решить ряд проблем совместимости компонентов композиционных материалов, а также улучшить их функциональные и эксплуатационные характеристики [1-12]. Одним из путей изменения свойств органических связующих является введение в их состав активных соединений способных взаимодействовать с ними на молекулярном уровне [13]. К такому типу соединений относятся

разбавители активного типа, позволяющие значительно снизить вязкость, в частности, широко применяемых эпоксидных связующих. Основное внимание исследователей обращено к таким разбавителям как ДЭГ-1, ТЭГ-1, МЭГ-2 и др.[14], однако они, как и пассивные разбавители (ДФФ, ДБС и т.д.), обладают значительным недостатком – снижение физико-механических характеристик модифицируемого эпоксидного компаунда [15]. Альтернативой являются активные разбавители типа УП, основное производство которых до недавнего времени располагалось на территории Украины. Появление производств на территории Российской Федерации делает актуальным вопрос изучения влияния данного типа активных разбавителей на свойства эпоксидных компаундов.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования рассмотрена модельная система, состоящая из эпоксидно-диановой смолы марки ЭД-20 (ООО «Русхим», г. Дзержинск), активного разбавителя УП-624 (АО «ЛенРеактив», г. Санкт-Петербург) и отвердителя полиэтиленполиами́на (ООО «Русхим», г. Дзержинск). Массовое соотношение смола-отвердитель составляло 10:1. Введение разбавителя осуществлялось за счет эпоксидной смолы.

Для испытаний изготовлены цилиндрические образцы диаметром 14 мм и отношением высоты к диаметру равным 1,5 методом свободного литья с последующим вакуумированием. Отверждение происходило при нормальных условиях окружающей среды. Определение физико-механических характеристик осуществлялось при помощи универсальной испытательной машины Galdabini Quasar 100 при температуре 23°C согласно ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002). Также проведено исследование адгезионной способности компаунда относительно сдвиговых напряжений согласно ГОСТ 14759-69.

Результаты эксперимента

В рамках исследования проведена оценка влияния разбавителя УП-624 в количестве до 20% масс. на физико-механические характеристики эпоксидного компаунда. Исследуемая область концентраций разбавителя определена на основании применяемых в промышленности концентрационных пределах введения разбавителей при производстве эпоксидных компаундов [14]. Результаты испытаний приведены на рис. 1.

Разбавитель марки УП-624, как и другие представители глицидиловых эфиров алифатических спиртов, встраивается в структуру полимера приводя к увеличению показателя упругости в исследуемом диапазоне содержания разбавителя до 35% масс. Отмечена флуктуация значений модуля упругости при концентрации разбавителя 10% масс. до 1300 МПа, что соответствует результатам, приведенным в работе [15], где подобное явление связывают с релаксационными явлениями в системе. Стоит отметить, что в отличие от продуктов конденсации эпихлоргидрина и многоатомных спиртов (ДЭГ-1, ТЭГ-1, МЭГ-2 и т.д.) использование УП-624 (продукт поликонденсации эпихлоргидрина и одноатомного спирта) приводит к росту значений предельных напряжений разрушения эпоксидного компаунда. Так, введение 5% масс. УП-624 приводит к увеличению показателя в ~4 раза. Дальнейшее повышение концентрации разбавителя в исследуемом диапазоне не приводит к существенным изменениям.

Аппроксимация полученных данных позволила получить зависимость физико-механических свойств эпоксидного связующего от концентрации в нем разбавителя УП-624:

$$\sigma_{\max} = -0,0063C_{\text{разб}}^4 + 0,2937C_{\text{разб}}^3 - 4,7105C_{\text{разб}}^2 + 30,041C_{\text{разб}} + \sigma_{\text{эк}} \quad (R^2 = 1)$$

$$E = 0,0306C_{\text{разб}}^3 - 1,5393C_{\text{разб}}^2 + 26,901C_{\text{разб}} + E_{\text{эк}} \quad (R^2 = 1),$$

где σ_{\max} – предел прочности модифицированного эпоксидного компаунда, МПа; $\sigma_{\text{эк}}$ – предел прочности не модифицированного (исходного) эпоксидного

компаунда, МПа; E – модуль упругости модифицированного эпоксидного компаунда, МПа; $E_{\text{эк}}$ – модуль упругости не модифицированного (исходного) эпоксидного компаунда, МПа; $C_{\text{разб}}$ – концентрация разбавителя УП-624, %.

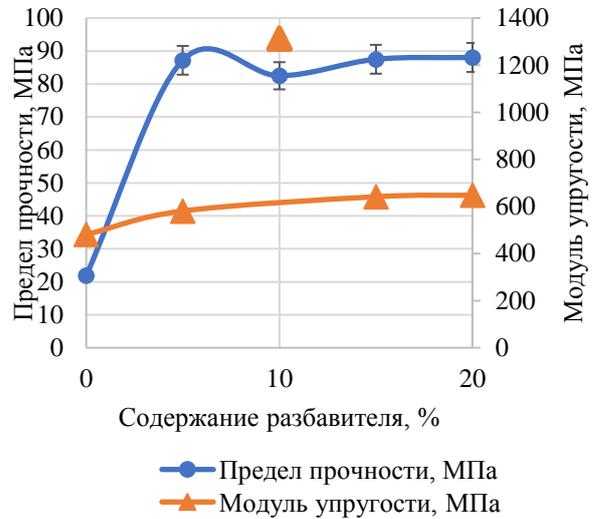


Рис. 1 – Влияние содержания разбавителя на физико-механические характеристики эпоксидного компаунда

Fig. 1 – Influence of thinner content on the physical and mechanical characteristics of the epoxy compound

Поскольку разбавитель УП-624 является монофункциональным соединением [14] возникает закономерный вопрос о его влиянии на адгезионную способность модифицируемого связующего. Оценку адгезии осуществляли к алюминиевой пластине на сопротивление сдвиговым напряжениям. Результаты испытаний представлены на рис. 2.

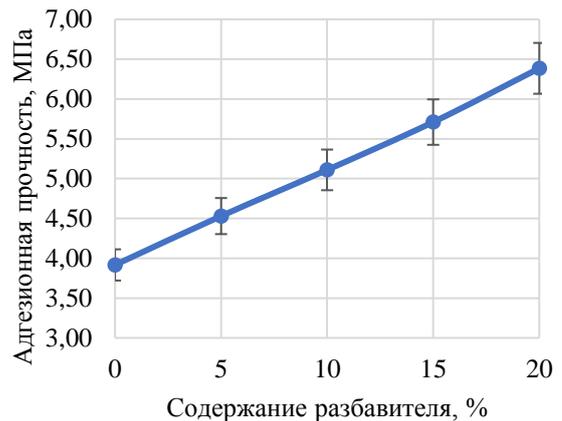


Рис. 2 – Влияние содержания разбавителя на адгезию эпоксидного компаунда

Fig. 2 – Influence of thinner content on the adhesion of the epoxy compound

Из представленных данных видно, что введение разбавителя в исследуемом диапазоне концентраций приводит к увеличению адгезионной прочности. Зависимость имеет линейный характер: на каждые 5%

разбавителя происходит увеличение адгезионной прочности на 12%:

$$\sigma_{\text{адг}} = 0,1223C_{\text{разб}} + \sigma_{\text{адг.эк}},$$

где $\sigma_{\text{адг}}$ – адгезионная прочность модифицированного эпоксидного компаунда, МПа; $\sigma_{\text{адг.эк}}$ – адгезионная прочность не модифицированного (исходного) эпоксидного компаунда, МПа; $C_{\text{разб}}$ – концентрация разбавителя УП-624, %.

Заключение

Результаты исследования показывают, что применение активного разбавителя УП-624 помимо основной своей функции - снижение вязкости эпоксидного связующего способен повысить его физико-механические характеристики, а также адгезионную способность. Определены зависимости влияния разбавителя УП-624 на физико-механические свойства эпоксидных компаундов, что позволит прогнозировать поведение вновь создаваемых и уже существующих композиций. Для модификации прочностных характеристик рекомендуется введение 5% активного разбавителя УП-624. Поскольку введение разбавителя связано с увеличением времени жизнеспособности модифицированного связующего, введение УП-624 с целью увеличения адгезионной способности должно осуществляться согласовано с технологическими режимами переработки соответствующего композиционного материала.

Литература

- Ткачук А.И., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Любимова А.С., Труды ВИАМ, 120, 2, 63-76 (2023)
- Абдуллин И.А., Ившин С.С., Федоров Ю.И., Кравченко Э.Ф., Вестник технологического университета, 19, 18, 39-41 (2016)
- Бурдикова Т.В., Адгезионная прочность композиционных материалов, КНИТУ, Казань, 2018. 148 с.
- Павлюк Б.Ф., Авиационные материалы и технологии, №S, 388-392 (2017)
- Железняк В.Г., Чурсова Л.В., Авиационные материалы и технологии, 30, 1, 47-50 (2014)
- Подolec А.А., Современные наукоемкие технологии, 9, 68-71 (2015)
- Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю., Фундаментальные исследования, 4, 102-104 (2014)
- Мостовой А.С., Современные наукоемкие технологии, 7, 66-70 (2015)
- Салахова Р.К., Вешкин Е.А., Судьин Ю.И., Тихообразов А.Б., Труды ВИАМ, 130, 12, 53-62 (2023)
- Мустафа Л.М., Исмаилов М.Б., Ермаханова А.М., Санин А.Ф., Комплексное использование минерального сырья (Complex Use of Mineral Resources), 311, 4, 48-56 (2019)
- Н.Н. Панина, Л.В. Чурсова, А.Н. Бабин, Т.А. Гребенева, Я.М. Гуревич, Все материалы. Энциклопедический справочник, 9, 10-17 (2014)
- Е.Г. Чеботарева, Л.Ю. Огрель, Фундаментальные исследования, 4, 102-104 (2014).
- Буй Дык Мань. Дисс. канд. техн. наук. Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева, Москва, 2015. 140 с.
- Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Труды ВИАМ, 101, 7, 73-85 (2021)
- Э. А. Джавадян, В. Г. Иванова-Мумжиева, Ю. А. Горбаткина, В. И. Иржак, Б. А., ВМС. Серия А., 8, 1349-1352 (1994)
- Tkachuk A.I., Kurshev E.V., Lonsky S.L., Lyubimova A.S., Proceedings of VIAM, 120, 2, 63-76 (2023)
- Abdullin I.A., Ivshin S.S., Fedorov Yu.I., Kravchenko E.F., Herald of Technological University, 19, 18, 39-41 (2016)
- Burdikova T.V., Adhesive strength of composite materials, KNRTU, Kazan, 2018. 148 p.
- Pavlyuk B.F., Aviation materials and technologies, No. S, 388-392 (2017)
- Zheleznyak V.G., Chursova L.V., Aviation materials and technologies, 30, 1, 47-50 (2014)
- Podolets A.A., Modern science-intensive technologies, 9, 68-71 (2015)
- Chebotareva E.G., Ogrel L.Yu., Fundamental Research, 4, 102-104 (2014)
- Mostovoy A.S., Modern high technology, 7, 66-70 (2015)
- Salakhova R.K., Veshkin E.A., Sudin Yu.I., Tikhooobrazov A.B., Proceedings of VIAM, 130, 12, 53-62 (2023)
- Mustafa L.M., Ismailov M.B., Ermakhanova A.M., Sanin A.F., Complex Use of Mineral Resources, 311, 4, 48-56 (2019)
- N.N. Panina, L.V. Chursova, A.N. Babin, T.A. Grebeneva, Ya.M. Gurevich, All materials. Encyclopedic reference book, 9, 10-17 (2014)
- E.G. Chebotareva, L.Yu. Ogrel, Basic Research, 4, 102-104 (2014).
- Bui Duc Man. Diss. Ph.D. tech. Sci. Ross. chemical technology University named after DI. Mendeleev, Moscow, 2015. 140 p.
- Zagora A.G., Tkachuk A.I., Terekhov I.V., Mukhametov R.R. Proceedings of VIAM, 101, 7, 73-85 (2021)
- E. A. Javadyan, V. G. Ivanova-Mumzhieva, Yu. A. Gorbatkina, V. I. Irzhak, B. A., Navy. Series A., 8, 1349-1352 (1994)

References

© С. С. Ившин – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология изделий из пиротехнических и композиционных материалов» (ТИПКМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, IvshinSS@corp.knrtu.ru; А. А. Ившина – канд. техн. наук, доцент кафедры ТИПКМ, КНИТУ, А. В. Федоров – аспирант кафедры ТИПКМ, КНИТУ.

© S. S. Ivshin – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Technology of Products from Pyrotechnic and Composite Materials (TPPCM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, IvshinSS@corp.knrtu.ru; A. A. Ivshina – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the TPPCM department, KNRTU; A. V. Fedorov – PhD-student of the Department of the TPPCM department, KNRTU.

N. A. Naimov, U. M. Mirsaidov, G. Aminjoni,
Q. Sh. Kholov

**PHYSICO-CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL BASES OF PRODUCTION
OF DESULPHURISED CRYOLITE FROM MUSCOVITE-STAVROLITE SHALES OF TAJIKISTAN**

Key words: cryolite, aluminium sulphate, potassium alum, sodium fluoride, muscovite-stavrolite shale, "Kurgovad" deposit, sulphatization, aluminium production.

Physicochemical and technological aspects of production of desulfurised cryolite from a mixture of water-dissolved $KAl(SO_4)_2$, $Al_2(SO_4)_3$ and $Fe_2(SO_4)_3$ obtained by heat treatment of muscovite-stavrolite shale from the deposit "Kurgovad" with sulfuric acid have been investigated. According to the conducted laboratory tests at $t = 85-95$ °C, $\tau = 15-20$ min. and NaF solution dosage 100% of stoichiometry, with two-fold washing with hot water at ratio $S:L=1:4$ and filtration with the help of vacuum-filtering unit, the degree of cryolite extraction reaches more than 94%. It was determined that relatively fine cryolite particles were formed at room temperature, which resulted in a prolongation of the filtration process and the absorption of relatively large amounts of sodium sulphate. At the same time the expediency of using a vacuum-filtering unit was established, because at increasing the temperature to 85 °C sharply increases the removal of sodium sulphate from the composition of cryolite from 10.1 % to almost zero. In this case, the cryolite filtration time is reduced from 30 to 10 minutes. Physico-chemical methods of analysis proved the production of desulphurised cryolite corresponding to the normative requirements of GOST 10561-80 (artificial technical cryolite) and the mineral cryolite (PDF number 25-772). The chemical composition of the obtained cryolite consists mainly of 53.7% F, 12.5% Al and 31.8% Na. After separation of cryolite by filtration, the solid part of the evaporated filtrate was subjected to XRD, which determined the presence of sodium hydrosulphate, tenardite and aphthalite minerals. The principal technological scheme of cryolite production from muscovite-stavrolite shales of the "Kurgovad" deposit was developed on the basis of the conducted research.

**Н. А. Наимов, У. М. Мирсаидов, Г. Аманджони,
К. Ш. Холов**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ОБЕССЕРЕННОГО КРИОЛИТА ИЗ МУСКОВИТ-СТАВРОЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ ТАДЖИКИСТАНА**

Ключевые слова: криолит, сульфат алюминия, алюмокалиевые квасцы, фторид натрия, мусковит-ставролитовые сланцы, месторождение «Курговад», сульфатизация, производство алюминия.

Исследованы физико-химические и технологические аспекты получения обессеренного криолита из смеси, растворенных в воде $KAl(SO_4)_2$, $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$, полученных при термообработке мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» с серной кислотой. Согласно проведенных лабораторных исследований при $t = 85-95$ °C, $\tau = 15-20$ мин. и дозировке раствора NaF 100% от стехиометрии, с двухкратной промывкой горячей водой при соотношении $T:Ж=1:4$ и фильтрации с помощью вакуум-фильтрующей установки, степень извлечения криолита достигает более 94%. Определено, что при комнатной температуре образуются относительно мелкодисперсные частицы криолита, которые приводят к удлинению процесса фильтрации и поглощению относительно большого количества сульфата натрия. При этом установлено целесообразность использования вакуум-фильтрующей установки, так как при повышении температуры до 85 °C резко возрастает удаление сульфата натрия из состава криолита с 10,1 % практически до нуля. При этом продолжительность фильтрации криолита сокращается с 30 до 10 минут. Физико-химическими методами анализа, доказано получение обессеренного криолита, соответствующего нормативным требованиям ГОСТ 10561-80 (криолит искусственный технический) и минералу криолит (номер по картотеке PDF 25-772). Химический состав полученного криолита состоит в основном из 53,7% F, 12,5% Al и 31,8% Na. После отделения криолита фильтрованием, твердая часть упаренного фильтрата была подвергнута РФА, по результатам которого определено наличие гидросульфата натрия, минералов тенардита и афталита. На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема получения криолита из мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад».

Introduction

Cryolite is an important industrial product that is widely used in manufacturing, especially in the electrolytic process of aluminium production [1-9]. It is mainly synthesised by the interaction of hydrofluoric acid with aluminium hydroxide to give H_3AlF_6 from which it precipitates on introduction of sodium-containing salts [10]. The use of expensive components increases the cost of cryolite, because of this the practical use of these components is limited to some extent. Along with these methods, it is also possible to obtain Na_3AlF_6 from clarified

liquid part of sludge, solid wastes of aluminium production, solutions of NaF and $Al_2(SO_4)_3$ and others [11-13]. There were also carried out works on obtaining Na_3AlF_6 from sulfate-containing solution [14], previously obtained from kaolinite-containing clays of Chashma-Sang deposit by sulfatisation method [15].

However, the presence of Na_2SO_4 in the cryolite leads to an increase in the alkalinity of the electrolyte, thereby causing a greater consumption of AlF_3 , which is used to correct the electrolyte modulus. Also, the sulphate content leads to aluminium losses due to the reduction of sulphate ion and, consequently, to lower current yields [16-18].

In this connection, the aim of this work is the research and development of technology for obtaining synthetic desulphurised Na₃AlF₆ from a mixture of water-dissolved potassium alum and aluminium sulphate obtained during sulphatisation of muscovite-staurolite shale from the Kurgovad deposit.

Methodology of the experiment

A solution consisting mainly of KAl(SO₄)₂, Al₂(SO₄)₃ and Fe₂(SO₄)₃ obtained by aqueous treatment of sulphatised sinter from muscovite-stavrolite shales of Tajikistan [19, 20] was used in the study of the present work. X-ray diffraction-phase analysis (XRD) of sulphatised sinter obtained from muscovite-staurolite shale is shown in Fig. 1.

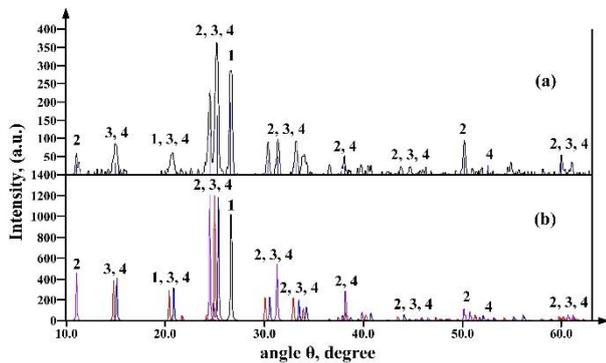


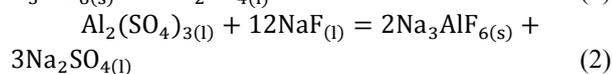
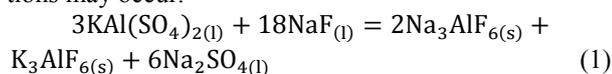
Fig. 1 - X-ray diffraction patterns of: sulphatised sinter (a) and standard sample (b): 1 - quartz (SiO₂), 2 - potassium alum (KAl(SO₄)₂); 3 - millosevichite (Al₂(SO₄)₃); 4 - mikasaite (Fe₂(SO₄)₃)

The XRD of the sulphatised sinter (Fig. 1a) shows the appearance of lines related to quartz (PDF number 85-335), potassium alum (PDF number 74-82), millosevichite (PDF number 42-1428) and mikasaite (PDF number 47-1774), which confirm the sulphatisation process and the formation of the corresponding sulphate-containing compounds.

For X-ray phase analyses, an X-ray apparatus “Drone-2” equipped with the software ‘Crystallographica Search-Match’ was used. The degree of yield of the investigated components during sulfatisation was determined by titrimetric (complexometric) method. Sodium fluoride used as a component in the synthesis of Na₃AlF₆ from sulfate-containing solution was obtained from a mixture of H₂SiF₆ and HF – a by-product of hydrofluoric acid production (TALCO Chemical Ltd.) [21].

Discussion of results

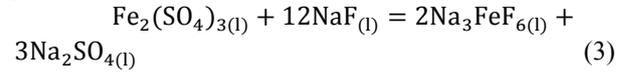
When sodium fluoride solution interacts with sulphate-containing solution, the following chemical reactions may occur.



Due to the relatively high potassium content in the composition of muscovite-stavrolite shales, in accordance with the first reaction, besides Na₃AlF₆, there is also a possibility of formation of a small amount of K₃AlF₆.

The solubility of potassium cryolite in water at 80 °C is about 4.5%, apparently, this phenomenon causes its dissolution in water and transition to the liquid phase during filtration.

It is important to note that during thermal treatment of muscovite-stavrolite shales with H₂SO₄, in addition to potassium alum, iron (III) sulfate is formed, which according to XRD data belongs to the mineral mikasaite (Fe₂(SO₄)₃). According to the reaction below, when aqueous solutions of Fe₂(SO₄)₃ and NaF interact, there is a probability of formation of sodium hexafluoroferrate.



It should be noted that iron is an undesirable component in the composition of cryolite, but iron-containing cryolite is a colourless compound that is soluble in water. Therefore, it is likely that iron compounds are removed with the filtrate during washing.

To determine the physicochemical parameters of the technology for obtaining Na₃AlF₆ from aqueous solutions of potassium alum and aluminium sulphate using NaF solution, a series of studies of the dependence of Na₃AlF₆ extraction rate on temperature, process duration and NaF solution dosage were carried out, the results of which are shown in Table 1.

Table 1 - Parameters influencing the process of cryolite production from sulphate-containing solution and sodium fluoride

N	Influencing parameters			Cryolite recovery rate, %	Na ₂ SO ₄ as an impurity, %
	t, °C	τ, min.	D _{NaF} , %		
1	25	15	100	97,3	10,1
2	45	15	100	96,8	5,3
3	65	15	100	95,9	1,8
4	85	15	100	94,1	-
5	85	5	100	94.8	0,7
6	85	25	100	93.5	-
7	85	35	100	93.1	-
8	85	15	80	77.4	-
9	85	15	90	88.9	-
10	85	15	110	94.5	-
11	85	15	120	94.6	-

As can be seen from Table 1, at temperature 85-95°C, duration of 15-20 minutes and sodium fluoride dosage 100% of stoichiometry, with two-fold washing with hot water at ratio S:L=1:4 and filtration with vacuum-filtering unit, the degree of cryolite extraction reaches more than 94%.

In order to determine the filtration rate and degree of desulphurisation of cryolite as a function of temperature using a conventional laboratory funnel and vacuum filtering device, a series of experiments were carried out, the results of which are presented in Table 2. It should be noted that using a conventional laboratory funnel, the cryolite paste was washed three times in the ratio S:L=1:5.

As can be seen from Table 2 (using an ordinary laboratory funnel), when increasing the temperature of the water used for washing from 25 to 85 °C, the residual

amount of sodium sulfate in the cryolite decreases from 27.9 to 12.6 %, while the time of filtration of cryolite decreases from 94 to 35 min. It should be noted that when

Table 2 – Filtering time and degree of desulphatisation of cryolite as a function of temperature

№	Filtration conditions			Extraction rate of cryolite, %	Na ₂ SO ₄ residual, %
	t, °C	Filtration time, min.	S:L		
Using an ordinary laboratory funnel					
1	25	94	1:5	97,2	27,9
2	45	76	1:5	96,7	22,4
3	65	43	1:5	95,8	17,9
4	85	35	1:5	94,2	12,6
Using a vacuum filter device					
5	25	30	1:5	97,3	10,1
6	45	21	1:5	96,8	5,3
7	65	15	1:5	95,9	1,8
8	85	10	1:5	94,1	-

cryolite is washed three times with hot water in the ratio S:L=1:5 and filtered using an ordinary laboratory funnel,

Table 3 – Comparison of chemical composition of cryolite obtained from sulphate-containing solution with standard cryolite

Name of indicators	Artificial cryolite technical GOST 10561-80			Cryolite obtained from muscovite-staurolite shales
	Norm for grades			
	Highest grade	First grade	KP	
Mass fraction of fluorine, %	Not less than 54	Not less than 54	Not less than 52	53.7
Mass fraction of aluminium, %	No more than 18	No more than 19	No more than 23	12.5
Mass fraction of sodium, %	Not less than 23	Not less than 22	Not less than 13	31.8
Mass fraction of silicon dioxide (SiO ₂), %, not more	0,5	0,9	1,5	0,6
Mass fraction of iron oxide (Fe ₂ O ₃), %, not more	0,06	0,08	0,1	0,07
Mass fraction of sulphates in terms of SO ₄ , %, not more	0,5	1	1	0,7
Mass fraction of water, %, not more	0,2	0,5	0,8	0.55

As can be seen from Table 3, the chemical composition of cryolite obtained from muscovite-stavrolite shale of the “Kurgovad” deposit corresponds to the chemical composition of standard cryolite and to the normative requirements of GOST 10561-80.

In order to confirm the technology of obtaining cryolite from sodium fluoride solution and salt mixture of sulfate-containing solution formed from muscovite-staurolite shales of “Kurgovad” deposit by sulfatisation, XRD was carried out, the results of which are shown in Fig. 2.

As can be seen from the X-ray diffraction (Fig. 2) almost all the lines found belong to the mineral cryolite (PDF number 25-772), thus confirming the chemical analyses, the technology of obtaining cryolite from aqueous solutions of potassium alum, aluminium sulphate and sodium fluoride, as well as desulphurisation of cryolite.

sulphates are not completely removed from the cryolite composition (Table 2), which does not meet the requirements of GOST 10561-80, since according to this GOST the amount of sulphates in the cryolite composition should not exceed 1%. The use of an ordinary laboratory funnel leads to an increase in the duration of the filtration process, and the threefold washing of cryolite in the ratio S:L=1:5, to overconsumption of water.

Therefore, the effect of temperature and use of vacuum filter unit on the filtration and desulphurisation rate of Na₃AlF₆ was investigated (Table 2).

When the temperature increases from 25 to 85 °C, the residual amount of sodium sulphate in the composition of the washed cryolite decreases sharply from 10.1 % to almost zero. Thus, duration of filtration of cryolite is reduced from 30 to 10 min. that confirms efficiency of use of vacuum-filtering device.

After determining the optimum parameters, the chemical analysis of cryolite obtained from aluminous alum was carried out, and the result was compared with the normative requirements of standard cryolite (Table 3).

However, traces of the mineral elpasolite (PDF file number 86-2057) are detected, which may partially lower the melting point of cryolite in the electrolytic production of aluminium.

Also, after filtration of cryolite, the liquid phase was evaporated and subjected to X-ray phase analysis (Fig.3).

It can be seen from the XRD (Fig. 3) that almost all of the detected peaks belong to the compound sodium hydrosulfate (PDF number 76-1110), partly to the minerals tenardite (PDF number 74-2036) and apthitalite (PDF number 74-1742), which confirms the above reactions. At the same time, traces of iron fluoride compounds are observed in the composition of the evaporated salt.

On the basis of the conducted researches the basic technological scheme of processing of muscovite-staurolite shales of “Kurgovad” deposit by sulphatisation to obtain cryolite was developed (Fig. 4).

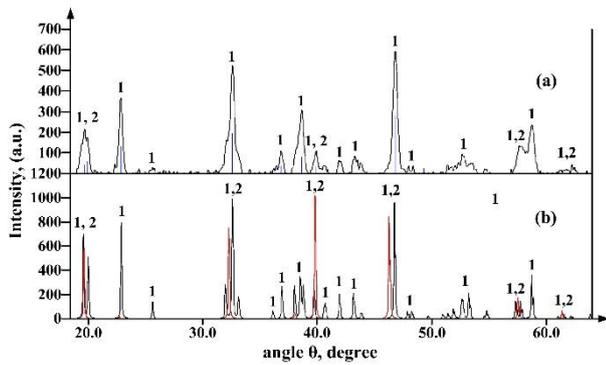


Fig. 2 - X-ray diffraction of cryolite obtained from sulphate-containing solution (a) and standard samples (b): 1 - cryolite (Na_3AlF_6); 2 - elpasolite ($\text{K}_2\text{Na}(\text{AlF}_6)$)

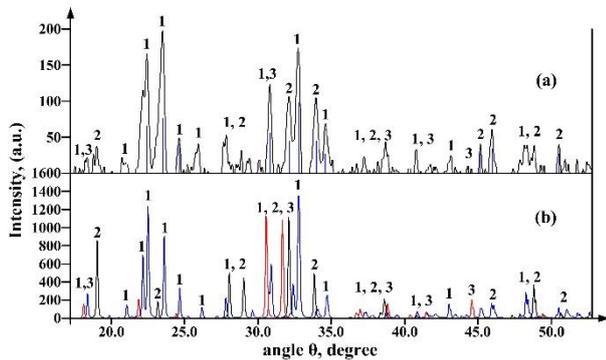


Fig. 3 - X-ray diffraction of the evaporated salt obtained from the filtrate after separation of cryolite (a) and standard samples (b): 1 - sodium hydrosulphate ($\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$); 2 - tenardite (Na_2SO_4); 3 - aftitalite ($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$)

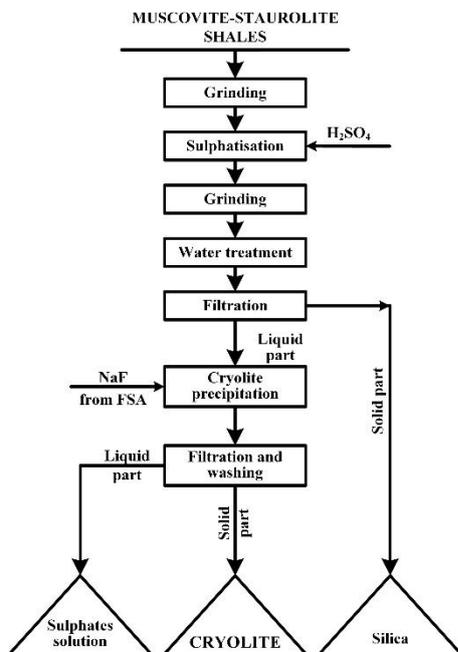


Fig. 4 - Principle scheme of cryolite production from sulphate-containing solution obtained during sulphatisation of muscovite-staurolite shale

As can be seen from the scheme (Fig. 4), after sulphatisation of muscovite-staurolite shale, the resulting

sludge is crushed and treated with water. The resulting pulp is filtered and washed to separate the solid part from the liquid part, which is treated with sodium fluoride solution to precipitate cryolite. The pulp is subjected to filtration and washing with separation in the solid part of cryolite and in the liquid part a mixture of sulphate solutions.

Conclusion

Cryolite obtained by this technology can be used in aluminium production, and the leachate consisting mainly of sodium hydrosulphate – in the production of detergents, mining and metallurgical industry, production of cryolite by hydrochemical method, production of construction materials and processing of secondary products of fluoride salt production – a mixture of fluoro-silicic and hydrofluoric acids to obtain a mixture of silicofluoride and sodium fluoride.

References

1. Wang, L.S., Wang, C.M., Yu, Y.; Huang, X.W., Long, Z.Q., Hou, Y.K., Cui, D.L. *J. Hazard. Mater.* 2012, **209**, P. 77-83. [CrossRef].
2. Dietrich G. Altenpohl. *Aluminum: Technology, Applications and Environment: A Profile of a Modern Metal Aluminum from Within*. 6th Edition, 1998, 488 p.
3. Jomar Thonstad, Pavel Fellner, Geir Martin Haarberg, Jan Hives, Halvor Kvande, Asmund Sterten. *Aluminium Electrolysis-Fundamentals of Hall-Heroult Process*. 3rd edition, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 2001, 372 p.
4. Gunasegaram D.R., Molenaar D. *Journal of Cleaner Production*, **2015**, **93**, P. 174-192. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.01.065>
5. Mohammad Asadikiya, Songge Yang, Yifan Zhang, Connor Lemay, Diran Apelian, Yu Zhong. *Journal of Materials Science*, 2021, **56** (21), P. 12093-12110. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06042-6>
6. Khranov A.P., Shurov N.I. *Russian Metallurgy (Metally)*, **2014**, (8), P. 581-592. <https://doi.org/10.1134/S0036029514080059>
7. Sergei D. Kirik, Yulia N. Zaitseva, Darya Yu. Leshok, Alexandr S. Samoilo, Petr S. Dubinin, Igor S. Yakimov, Dmitry A. Simakov and Alexandr O. Gusev. *Inorganic Chemistry*, **54** (12), 2015, P. 5960-5969.
8. Alexander S. Samoilo, Yulia N. Zaitseva, Peter S. Dubinin, Oksana E. Piksina, Sergei G. Ruzhnikov, Igor S. Yakimov, Sergei D. Kirik. *Journal of Solid-State Chemistry*, **252**, 2017, P. 1-7.
9. N. V. Vasyunina, I. P. Vasyunina, Y. G. Mikhalev et al., *Russ. J. Non-ferrous Metals*, **52**, P. 360-363, 2011, <https://doi.org/10.3103/S1067821211040122>
10. H. Safiev, N. A. Naimov, D. R. Ruziev, I. Sh. Ahmadshoev, A. M. Juraqulov, A. Murodiyov, N. V. Nemchinova. *iPolytech Journal*, 2022, **26** (2), P. 348-356. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-2-348-356>
11. Bingbing Wan, Wenfang Li, Wanting Sun, Fangfang Liu, Bin Chen, Shiyao Xu, Weiping Chen, Aihua Yi. *Materials* 2020, **13**, 3871, P. 1-19. [doi:10.3390/ma13173871](https://doi.org/10.3390/ma13173871).
12. E. P. Rzhechitsky, V. V. Kondratiev. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*, N 2 (49), 2011, P. 158-163.
13. Z. S. Turayeva, B. S. Nazarov, S. B. Nazarov, D. S. Azimov. *Advanced technologies and materials of the future: collection of articles of the IV International Scientific and Technical Conference "Minsk Scientific Readings-2021"*, Minsk, 9 December 2021, in 3 vol., Minsk: BSTU, 2021, V. 2, P. 6-11.

14. N. A. Naimov, Kh. A. Mirpochayev, I. Sh. Ahmadshoev, S. M. Shokarimov, A. A. Aslonov, H. Safiev. *Proceedings of the International Scientific and Practical Conference dedicated to the memory of Academician of NAST, Doctor of Chemical Sciences, Professor Haidar Safiev on the theme: "Development of new directions in chemistry and chemical technology"*, Dushanbe, 26 October 2023, P. 29-34.
15. N. A. Naimov, H. Safiev, U. Mirsaidov, N. H. Rajabzoda, J. R. Ruziev. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*, 2024, V. 67, N2, pp. 67-73. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246702.6873>
16. E. P. Rzhechitsky, V. V. Kondratiev. S. G. Shakhrai. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*, N 8 (55), P. 148-154.
17. B. I. Zelberg, K. S. Yolkin, V. G. Grigoriev, V. A. Bychinsky, V. A. Ershov. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*, N 9 (104) 2015, P. 72-86.
18. S. A. Sobolev, E. P. Rzhechitsky, L. S. Kozlova, V. V. Kondratyev, V. G. Grigoriev. *Ecology and Industry of Russia*, 2009, N 5, P. 38-42.
19. N. A. Naimov, G. Aminjoni, J. R. Ruziev, R. S. Rafiev, H. E. Boboev, H. Safiev. *Reports of the Academy of Sciences of RT*, 2018, V. 61, N2, P. 194-199.
20. G. Aminjoni, N. A. Naimov, R. S. Rafiev, F. D. Ibrohimzoda, S. A. Sattorov, H. Safiev. *Materials of the International Scientific and Practical Conference dedicated to the memory of Academician of NAST, Doctor of Chemical Sciences, Professor Safiev Haydar on the theme: "Development of new directions in chemistry and chemical technology"*, Dushanbe, 26 October 2023, P. 23-28.
21. N. A. Naimov, S. A. Sattorov, U. Mirsaidov, D. R. Ruziev, G. Aminjoni, H. Safiev. *Bulletin of the Tajik National University. Series of Natural Sciences*, N1, 2024, P. 146-155, <https://doi.org/10.62965/tnu.sns.2024.1.13>

© **N. A. Naimov** – PhD (Technical Sci.), Director of State Institution Scientific Research Institute of Metallurgy, JSC «Tajik Aluminium Company (SI RIOM JSC TALCO)», Dushanbe, Tajikistan, nosser2016@outlook.com; **U. M. Mirsaidov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Academician of NAST, Consultant, Head Researcher Chemical, biological, radiological, and nuclear safety and security agency of NAST, Dushanbe, Tajikistan, ulmas2005@mail.ru; **G. Aminjoni** – PhD (Technical Sci.), Head of the Laboratory of Processing of Local Alumina, Fluorine, Carbon-containing Raw Materials (PLAFCRM) of the SI RIOM JSC TALCO, boboev-aminjon@mail.ru; **Q. Sh. Kholov** – Engineer-Technologist of the PLAFCRM Laboratory of the SI RIOM JSC TALCO, inmet.talco@mail.ru.

© **Н. А. Наимов** – к.т.н., директор ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ОАО «Таджикская Алюминиевая Компания» (ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО»), Душанбе, Таджикистан, nosser2016@outlook.com; **У. М. Мирсандов** – д.х.н., проф., академик НАНТ, главный научный сотрудник Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ, Душанбе, Таджикистан, ulmas2005@mail.ru; **Г. Аманджони** – к.т.н., зав. лаборатории переработки местного глинозём, фтор, углеродсодержащего сырья ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО», boboev-aminjon@mail.ru; **К. Ш. Холов** – инженер-технолог лаборатории переработки местного глинозём, фтор и углеродсодержащего сырья ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО», inmet.talco@mail.ru.

**М. З. Зарифьянова, Э. А. Каралин, Г. Г. Елиманова,
Д. Д. Аврамович, Х. Э. Харлампиди**

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СОДЕРЖАЩИХСЯ В НЕФТИ СУЛЬФИДОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Ключевые слова: сульфиды, сульфоксиды, пероксидное окисление, кинетика, эпоксидирование пропилена, щелочной отход, трисульфид молибдена, оксид молибдена (VI).

Исследованы кинетические закономерности окисления содержащихся в нефти сульфидов до сульфоксидов пероксидом водорода в гетерофазной системе (жидкость-жидкость) в присутствии ледяной уксусной кислоты и пероксокомплексов молибдена (VI). В качестве сырья использовали прямогонную дизельную фракцию (220-350 °С) высоковязкой битуминозной нефти с содержанием общей серы и сульфидной серы 2,75 и 1,14 мас. % соответственно. Молибденовые катализаторы синтезировали на основе трисульфида молибдена MoS₃ и оксида молибдена MoO₃. В качестве исходных соединений молибдена использовали вещества реактивной чистоты и соединения, полученные путем переработки молибденсодержащего отхода, образующегося в процессе совместного получения оксида пропилена и стирола ПАО «Нижнекамскнефтехим». Установлено, что скорость каталитического окисления сульфидов в присутствии соединений молибдена существенно превышает скорость окисления в присутствии ледяной уксусной кислоты (в 5-6 раз при температуре 60 °С). На примере окисления сульфидов в присутствии ледяной уксусной кислоты показано, что наблюдаемые энергии активации, рассчитанные по начальным скоростям расходования сульфидной серы (23 кДж/моль) и накопления сульфоксидной серы (25 кДж/моль) соизмеримы со значением, рассчитанным по температурной зависимости эффективной константы скорости накопления сульфоксидов (19 кДж/моль). Установлено, что соотношение начальных скоростей расходования сульфидной и накопления сульфоксидной серы в присутствии молибденовых катализаторов, коррелирует с выходом целевого продукта на момент окончания эксперимента (конверсия реагента ~ 80 %). Наиболее эффективным катализатором, обеспечивающим высокую скорость и селективность окисления пероксидом водорода сульфидной серы до сульфоксидной, является пероксокомплекс молибдена, полученный на основе сульфида молибдена, выделенного из отхода совместного производства оксида пропилена и стирола.

**M. Z. Zarifyanova, E. A. Karalin, G. G. Elimanova,
D. D. Avramovich, Kh. E. Kharlampidi**

KINETIC REGULARITIES OF CATALYTIC OXIDATION OF SULPHIDES CONTAINED IN OIL BY HYDROGEN PEROXIDE

Keywords: sulfides, sulfoxides, peroxide oxidation, kinetics, propylene epoxidation, alkaline waste, molybdenum trisulfide, molybdenum (VI) oxide.

The kinetic patterns of oxidation of sulfides contained in oil to sulfoxides by hydrogen peroxide in a heterophase system (liquid-liquid) in the presence of glacial acetic acid and molybdenum (VI) peroxo complexes have been studied. The straight-run diesel fraction (220-350 °C) of high-viscosity bituminous oil with a total sulfur and sulfide sulfur content of 2,75 and 1,14 wt. %, respectively was used as raw material. Molybdenum catalysts were synthesized based on molybdenum trisulfide MoS₃ and molybdenum oxide MoO₃. The original molybdenum compounds were substances of reagent A.C.S. purity and compounds obtained by processing molybdenum-containing residues of the propylene oxide and styrene joint production process by PSC «Nizhnekamskneftekhim». It has been determined that the catalytic oxidation rate of sulfides in the presence of molybdenum compounds significantly exceeds the oxidation rate in the presence of glacial acetic acid (5-6 times at a temperature of 60 °C). Observed activation energies calculated from the initial rates of consumption of sulfide sulfur (23 kJ/mol) and accumulation of sulfoxide sulfur (25 kJ/mol) are comparable with the value calculated from the temperature dependence of the effective accumulation rate constant of sulfoxides (19 kJ/mol), what was shown by using the example of sulfide oxidation in the presence of glacial acetic acid. The ratio of the initial rates of sulfide consumption and sulfoxide sulfur accumulation in the presence of molybdenum catalysts correlates with the target product yield at the end of the experiment (reagent conversion ~ 80 %), what has been established. The most effective catalyst, providing high speed and selectivity for the oxidation of sulfide sulfur to sulfoxide sulfur with hydrogen peroxide, is a molybdenum peroxo complex obtained on the basis of molybdenum sulfide, which was separated from propylene oxide and styrene joint production waste.

Введение

В условиях увеличения добычи высокосернистых нефтей одним из перспективных способов очистки углеводородного сырья от сернистых соединений является окислительная десульфуризация дистиллятных фракций с получением нефтяных сульфоксидов, являющихся ценным нефтехимическим продуктом с широким спектром практических свойств

[1]. Катализаторами окисления сераорганических соединений нефтяных дистиллятов используются алифатические кислоты [2], а также пероксокомплексы металлов переменной валентности [3].

Нами показана возможность окисления сульфидов в составе прямогонной дизельной фракции (производные алкилсульфидов, тиациклопентанов, тиациклогексанов, диалкил- и фенилалкилсульфидов

[4]) пероксидом водорода в присутствии ледяной уксусной кислоты (ЛУК) [5, 6].

Перспективными катализаторами окислительной десульфуризации являются соединения молибдена, проявляющие высокую активность и селективность в реакциях окисления сульфидов, содержащихся в дизельных фракциях [7-12].

Особый интерес в качестве источника молибдена представляют молибденсодержащие отходы нефтехимических производств. Например, на ПАО «Нижнекамскнефтехим» в процессе совместного производства оксида пропилена и стирола (PO/SM) на приготовление гомогенного катализатора эпоксициклопропан пропилена гидропероксидом этилбензола расходуется несколько десятков тонн металлического молибдена в год. Отработанный катализатор удаляется из реакционной смеси на стадии щелочной отмывки тяжелого эпоксициклопропана, в результате чего образуется более 15,2 тыс. т/год высокотоксичного щелочного отхода, осложняющего работу очистных сооружений комбината [13].

Щелочной отход содержит побочные продукты процесса эпоксициклопропан пропилена – органические кислоты (низшие C₁-C₄, бензойные), 1-фенилэтанол, ацетофенон, фенолы, смолы и соединения молибдена в количестве 0,1-0,3 мас. % в пересчете на молибден. Для утилизации отхода используется метод огневого обезвреживания, приводящий к потерям дорогостоящего металла и образованию большого количества вредных выбросов, обостряющих экологическую обстановку в регионе.

Нами предложена технология выделения молибдена из щелочного отхода путем осаждения в виде трисульфида молибдена при степени извлечения молибдена более 90 % [14, 15]. Осадок трисульфида молибдена MoS₃ (отход) содержит присутствующие в маточном растворе продукты разложения гидропероксида этилбензола.

Трисульфид молибдена и полученный на его основе триоксид молибдена были испытаны в качестве катализаторов в процессах окисления сульфидов, содержащихся в нефти [16].

В рамках данной статьи обсуждаются варианты обработки кинетических зависимостей брутто-концентраций сульфидной и сульфоксидной серы, полученные при окислении сульфидов, содержащихся в нефти, пероксидом водорода [6, 16], позволяющие сравнить эффективность различных реакционных систем.

Экспериментальная часть

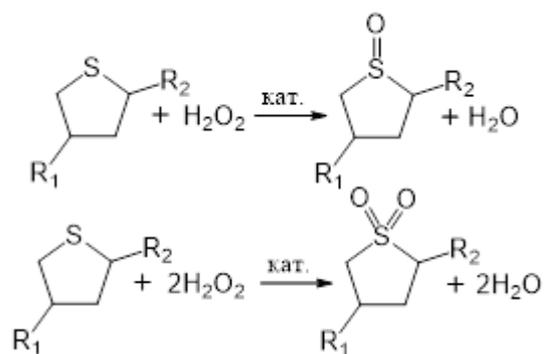
Использовали реактивы квалификации «х.ч.»: кислота уксусная ледяная (АО «ЭККОС-1»), кислота серная (ООО «ЛабХимСнаб»), гидросульфид натрия (ООО «ПК «Юмэкс»), молибдат аммония (ЗХК Экотек), оксид молибдена (VI) (ООО «Химпром-М»). Образец трисульфида молибдена MoS₃ осаждали из раствора молибдата аммония гидросульфидом натрия. Пероксид водорода техн. (ООО «СтартТрэйд») с содержанием H₂O₂ ~37 мас. % (для проведения экспериментов использовался 30 мас. % водный раствор).

В качестве сырья была выбрана прямогонная дизельная фракция 220-350°C высоковязкой битуминозной нефти с содержанием общей серы S_{общ} = 2,75 мас. %, сульфидной серы S_{R2S} = 1,14 мас. %.

Окисление сульфидов дизельной фракции проводили в присутствии катализатора ЛУК при температурах 60°C, 80°C, 100°C, время окисления 60 мин. Расход реагентов брали из расчета на сульфидную серу при мольном соотношении [S_{R2S}] : [H₂O₂] : [CH₃COOH] = 1 : 1,2 : 0,6 [6]. Содержание ЛУК составляло ~ 1,2 мас. % к сырью. 20%-й избыток окислителя от стехиометрического соотношения реагентов обусловлен частичным нецелевым разложением пероксида водорода [5].

Интервал отбора проб оксида – 10 мин. После промывки пробы водой и сушки под вакуумом определяли содержание сульфидной и сульфоксидной серы (S_{so}). Содержание S_{R2S} определяли методом потенциометрического титрования (йодатометрия, рН-метр рН-150 МИ, платиновый индикаторный электрод ЭРП-101 и хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3) [17]. Содержание S_{so} определяли путем неводного титрования раствором хлорной кислоты в диоксане [18].

В процессе окисления сульфидов дизельных фракций протекают следующие реакции:



где R₁ и R₂ – алкильные радикалы C₁-C₃.

Окисление сульфидов происходит в тройном комплексе «R₁R₂S – H₂O₂ – CH₃COOH», где за счет образования связи «O–S» разрывается связь «O–O» в окислителе и образуется катион (OH)⁺, который с переносом заряда присоединяется к сере сульфида, образуя частицу R₁R₂S⁺⋯OH [19]. Образующаяся соль [R₁R₂S–OH]⁺[CH₃COO][–] способствует разрыву связи «O–O» пероксида водорода с образованием сульфоксидных >S=O-групп (конверсия сульфидов при 100°C составляет 79 %), а при более глубоком окислении протекают побочные реакции с образованием сульфонных >SO₂-групп (содержание сульфонов в сульфоксидном оксидате составляет не более 0,07 мас. %). Однако использование ЛУК приводит к образованию трудноутилизуемых кислых стоков.

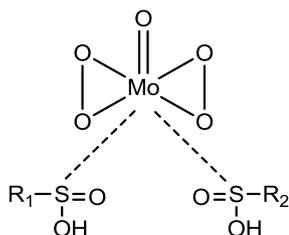
Высокую каталитическую активность в реакциях окисления сульфидов дизельных фракций проявляют молибденовые катализаторы (пероксокомплексы молибдена), полученные растворением соединений молибдена в пероксиде водорода. При этом окисление

протекает в более мягких условиях, что предотвращает смолообразование.

Молибденовые катализаторы готовились на основе трисульфида молибдена MoS_3 и оксида молибдена MoO_3 . В качестве исходных соединений молибдена применяли вещества реактивной чистоты и соединения, полученные путем переработки молибденосодержащего отхода с ПАО «Нижнекамскнефтехим» [20].

Окисление проводилось в реакторе с механическим перемешиванием при температуре $60^\circ C$ и времени окисления 60 мин. Расход пероксида водорода брали из расчета на сульфидную серу при мольном соотношении $[S_{R2S}] : [H_2O_2] = 1 : 1,2$, количество молибденового катализатора вводилось из расчета 0,004 мас. % молибдена к сырью [15]. Отбор проб проводился через каждые 5 мин, после промывки пробы водой и просушки под вакуумом определялось содержание сульфидной и сульфоксидной серы.

При растворении трисульфида молибдена в среде пероксида водорода органические примеси, входящие в состав MoS_3 (отход), способствуют образованию сложных диарилсульфинатных комплексов молибдена, обладающих высокой каталитической активностью в реакциях окисления сульфидов до сульфоксидов [21, 22].



где R_1 и R_2 – ароматические радикалы.

Для количественного определения содержания молибдена в растворах использовали абсорбционный метод (фотоэлектроколориметр «КФК-3», фильтр $\lambda = 453$ нм, размер кюветы 10 мм и 50 мм) [23, 24].

Регрессионный анализ проводился в программе MS Office Excel.

Обсуждение результатов

При описании кинетики каталитического и некаталитического окисления содержащихся в нефти сульфидов пероксидом водорода Уфимская научная школа в качестве обязательного элемента рассматривает нахождение эффективных констант скоростей и наблюдаемых энергий активации [7, 12, 25]. Для всех систем предлагается определять эффективную константу скорости по линеаризованной кинетической кривой накопления продукта реакции:

$$\ln\left(1 - \frac{C_\tau}{C_{\text{кон}}}\right) = -k_{\text{eff}} \cdot \tau \quad (1)$$

где C_τ и $C_{\text{кон}}$ – текущая и конечная концентрация сульфоксидной серы.

На рис. 1 приведена логарифмическая анаморфоза кинетической кривой накопления сульфоксидной серы

в присутствии ЛУК [6, 16], а в табл. 1 результаты регрессионного анализа данной зависимости.

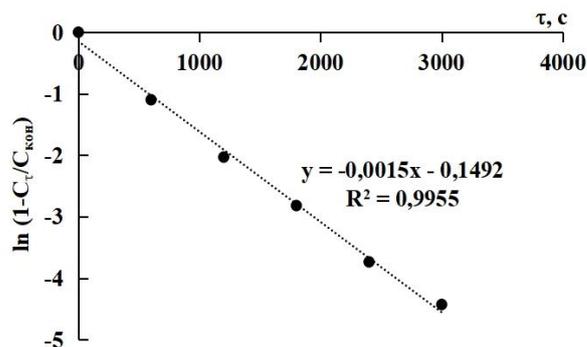


Рис. 1 – Логарифмическая анаморфоза кинетической кривой накопления сульфоксидной серы ($80^\circ C$; концентрация ЛУК 1,2 мас. % от массы дизельной фракции; $[S_{R2S}]_0 = 0,3061$ моль/л; мольное соотношение $[S_{R2S}] : [H_2O_2] = 1 : 1,2$; продолжительность окисления 60 мин)

Fig. 1 – Logarithmic anamorphosis of the kinetic curve of sulfur sulfoxide accumulation ($80^\circ C$; concentration acetic acid 1,2 wt. % of the mass of the diesel fraction; $[S_{R2S}]_0 = 0,3061$ mol/l; molar ratio $[S_{R2S}] : [H_2O_2] = 1 : 1,2$; oxidation duration 60 min)

Таблица 1 – Регрессионный анализ логарифмической анаморфозы кинетической кривой накопления сульфоксидной серы в присутствии ЛУК (доверительная вероятность 95%)

Table 1 – Regression analysis of the logarithmic anamorphosis of the kinetic curve of sulfur sulfoxide accumulation in the presence of acetic acid (confidence probability 95 %)

Множественный R	0,9977	
R-квадрат	0,9955	
Наблюдения	6	
F расчетное	881	
Значимость F	$8 \cdot 10^{-6}$	
Коэффициенты уравнения линейной регрессии		
Параметр уравнения	свободный член	угловой коэффициент
Значение	$-1,49 \cdot 10^{-1}$	$-14,70 \cdot 10^{-4}$
Стандартная ошибка	$8,99 \cdot 10^{-2}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$

Как видно, кинетическая кривая накопления сульфоксидной серы в данной системе линеаризуется

в координатах $\ln\left(1 - \frac{C_\tau}{C_{\text{кон}}}\right) = f(\tau)$.

По данным табл. 1 значение эффективной константы скорости в условиях эксперимента составило $(14,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-4} \cdot c^{-1}$, при относительной погрешности K_{eff} соизмеримой с данными работы [6].

Аррениусовская зависимость K_{eff} для диапазона температур $60-100^\circ C$ приведена на рис. 2, значение наблюдаемой энергии активации составляет 19 кДж/моль. Близкие значения E_n ($15,9-26,0$ кДж/моль) получены по аналогично найденным константам

скорости для реакции окисления сульфидной серы в присутствии пероксомолибденовой кислоты [7].

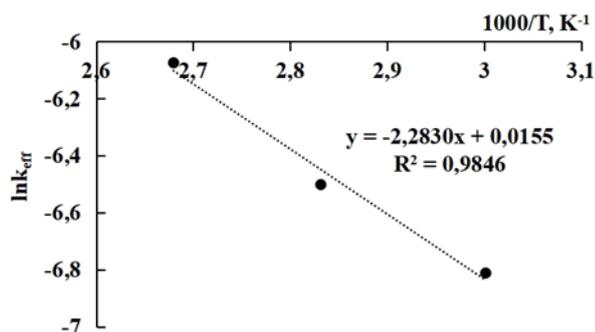


Рис. 2 – Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости накопления сульфоксидной серы

Fig. 2 – Temperature dependence of the observed rate constant of sulfur sulfoxide accumulation

Поскольку в ходе экспериментального исследования окисления сульфидной серы в присутствии ЛУК [6, 16] выполнялся анализ проб на содержание не только сульфоксидной, но и сульфидной серы, интерес представляло оценить активационные параметры реакции по кинетике расходования реагента. Согласно [26] энергия

активации может быть определена «по температурной зависимости скорости реакции при постоянной концентрации реагентов» по уравнению:

$$E_H = -R \cdot \frac{\Delta \ln r}{\Delta T^{-1}}, \quad (2)$$

Выражение (2) соотносится с видом уравнения Аррениуса, в котором константа скорости заменена на скорость реакции, поэтому для нахождения E_H можно использовать зависимость $\ln r = f(1000/T)$, угловой коэффициент которой равен « $-E/R$ ».

Для нахождения скорости расходования сульфидной серы при ее заданной концентрации (моль/л) нами использован следующий алгоритм:

- аппроксимация таблично заданной кинетической кривой $[S_{R2S}] = f(\text{время})$ полиномом n -го порядка (табл. 2) и расчет времени, отвечающего заданной текущей концентрации $[S_{R2S}]$;

- расчет скорости, отвечающей времени достижения заданной текущей концентрации $[S_{R2S}]$, с использованием первой производной функции $[S_{R2S}] = f(\text{время})$.

Для сравнения этот же алгоритм использовали для расчета скорости реакции по накоплению сульфоксидной серы.

Таблица 2 – Аналитические выражения, отражающие кинетику расходования сульфидной и накопления сульфоксидной серы в присутствии ЛУК

Table 2 – Analytical expressions reflecting the kinetics of sulfide consumption and accumulation of sulfoxide sulfur in the presence of acetic acid

t°C	Полиномиальная зависимость $[S_{R2S}] = f(\text{время, мин})$	R ²
60	$-1,192 \cdot 10^{-9} \cdot \tau^5 + 2,150 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^4 - 1,504 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 + 5,397 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^2 - 1,186 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,061 \cdot 10^{-1}$	1
80	$5,383 \cdot 10^{-8} \cdot \tau^4 - 9,517 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^3 + 6,225 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^2 - 1,820 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,061 \cdot 10^{-1}$	1
100	$-2,787 \cdot 10^{-9} \cdot \tau^5 + 5,399 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^4 - 4,077 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 + 1,515 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 - 2,848 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,061 \cdot 10^{-1}$	1
Полиномиальная зависимость $[S_{SO}] = f(\text{время, мин})$		
60	$2,533 \cdot 10^{-9} \cdot \tau^5 - 3,558 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^4 + 1,953 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 - 5,909 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^2 + 1,292 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 7,034 \cdot 10^{-12}$	1
80	$2,942 \cdot 10^{-9} \cdot \tau^5 - 5,196 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^4 + 3,642 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 - 1,299 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 + 2,494 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 9,033 \cdot 10^{-12}$	1
100	$6,533 \cdot 10^{-9} \cdot \tau^5 - 1,057 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^4 + 6,732 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 - 2,132 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 + 3,445 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 9,685 \cdot 10^{-12}$	1

Аррениусовские зависимости скорости окисления сульфидной и накопления сульфоксидной серы (из расчета на начальный момент времени реакции, степень превращения равна 0) приведены на рис. 3.

Как видно оба варианта расчета дают близкие значения наблюдаемой энергии активации (23 и 25 кДж/моль по реагенту и продукту соответственно), соизмеримые со значением 19 кДж/моль, рассчитанному по эффективным константам скорости накопления продукта.

Аналогичный подход, основанный на интерпретации значений начальных скоростей расходования реагента и накопления продукта использован нами для сравнительного анализа эффективности каталитического окисления сульфидной серы в присутствии молибденовых катализаторов (табл. 3).

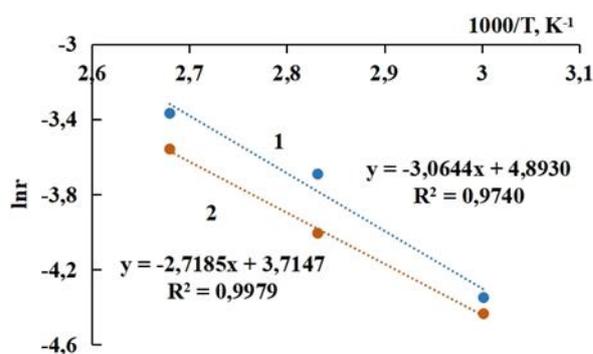


Рис. 3 – температурные зависимости скорости расходования сульфидной (1) и накопления сульфоксидной серы (2)

Fig. 3 – temperature dependences of the rate of consumption of sulfide (1) and accumulation of sulfoxide sulfur (2)

Таблица 3 – Аналитические выражения, отражающие кинетику окисления сульфидной и накопления сульфоксидной серы в присутствии молибденовых катализаторов (60°C; C_{Mo} = 0,004 мас. % от массы дизельной фракции; [S_{R2S}]₀ = 0,3326 моль/л; мольное соотношение [S_{R2S}] : [H₂O₂] = 1 : 1,2; продолжительность окисления 60 мин, конверсия [S_{R2S}] ~ 80 %)

Table 3 – Analytical expressions reflecting the kinetics of sulfide oxidation and sulfur sulfoxide accumulation in the presence of molybdenum catalysts (60°C; C_{Mo} = 0,004 wt. % by weight of diesel fraction; [S_{R2S}]₀ = 0,3326 mol/l; molar ratio [S_{R2S}] : [H₂O₂] = 1 : 1,2; oxidation duration 60 min, conversion [S_{R2S}] ~ 80 %)

Катализатор	Полиномиальная зависимость [S _{R2S}] = f(время, мин)	R ²
MoS ₃	$-3,120 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^5 + 2,464 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^4 - 7,427 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 + 1,071 \cdot 10^{-2} \cdot \tau^2 - 7,683 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,326 \cdot 10^{-1}$	1
MoS ₃ (отход)	$-1,536 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^5 + 1,402 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^4 - 4,907 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 + 8,225 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 - 6,838 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,326 \cdot 10^{-1}$	1
MoO ₃	$-1,795 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^5 + 1,473 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^4 - 4,700 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 + 7,404 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 - 6,052 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,326 \cdot 10^{-1}$	1
MoO ₃ (отход)	$-2,099 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^5 + 1,735 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^4 - 5,554 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 + 8,610 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 - 6,690 \cdot 10^{-2} \cdot \tau + 3,326 \cdot 10^{-1}$	1
Полиномиальная зависимость [S _{So}] = f(время, мин)		
MoS ₃	$2,960 \cdot 10^{-8} \cdot \tau^5 - 3,833 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^4 + 1,797 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 - 3,980 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 + 4,11 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 8,637 \cdot 10^{-12}$	1
MoS ₃ (отход)	$2,256 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^5 - 1,799 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^4 + 5,579 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 - 8,468 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 + 6,526 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 9,289 \cdot 10^{-12}$	1
MoO ₃	$-5,840 \cdot 10^{-8} \cdot \tau^5 + 2,020 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^4 + 3,017 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 - 2,109 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 + 3,347 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 8,388 \cdot 10^{-12}$	1
MoO ₃ (отход)	$4,267 \cdot 10^{-8} \cdot \tau^5 - 3,747 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^4 + 1,289 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^3 - 2,442 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 + 3,115 \cdot 10^{-2} \cdot \tau - 8,784 \cdot 10^{-12}$	1

Следует отметить, что скорость окисления содержащихся в нефти сульфидов в присутствии ЛУК даже при температуре 100°C в 2-2,5 раза ниже по сравнению со скоростью каталитического окисления в присутствии соединений молибдена при 60°C (табл. 2 и табл. 3).

На рис. 4 приведены относительные скорости окисления сульфидной серы и накопления сульфоксидной серы из расчета на начальный момент времени реакции (степень превращения равна 0) по результатам экспериментов с молибденовыми катализаторами.

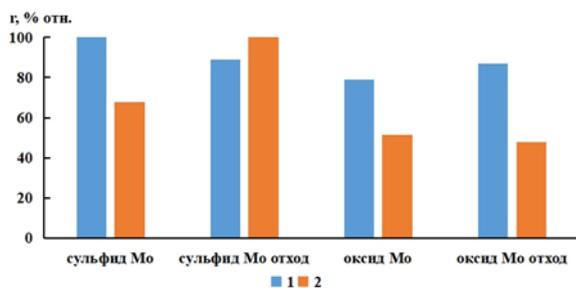


Рис. 4 – Относительные скорости расходования сульфидной (1) и накопления сульфоксидной (2) серы в зависимости от катализатора (за 100% в каждой серии принято максимальное значение)

Fig. 4 – Relative rates of consumption of sulfide (1) and accumulation of sulfoxide (2) sulfur depending on the catalyst (the maximum value is assumed for 100% in each series)

Как видно, кинетическое поведение системы в присутствии сульфида молибдена, полученного из отхода производства PO/SM, принципиально отличается от других исследованных катализаторов – начальная скорость расходования реагента соизмерима с начальной скоростью накопления продукта. В случае других катализаторов начальные скорости расходования сульфидной серы

существенно выше скоростей накопления сульфоксидной, что свидетельствует о достаточно высокой скорости побочных реакций с участием реагента и (или) целевого продукта. Так, в работе [27] оговаривается возможность каталитического окисления сульфоксидов до сульфонов, а в работе [28] показано, что сульфоны могут быть основными продуктами окисления нефтяных сульфидов пероксидом водорода. Следует отметить, что высокая селективность окисления в присутствии сульфида молибдена, синтезированного из отхода, сохраняется и при высоких конверсиях сульфидной серы, обеспечивая максимальный выход целевого продукта (рис. 5).

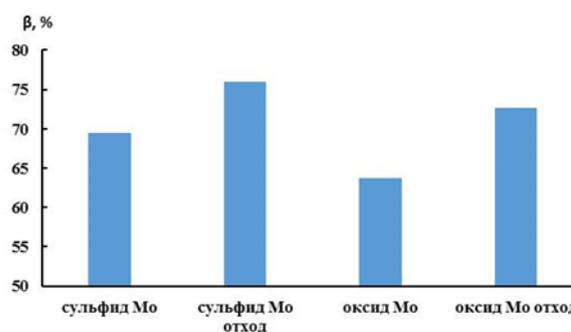


Рис. 5 – Выход сульфоксидной серы на момент окончания эксперимента (время 60 мин) в зависимости от катализатора

Fig. 5 – Sulfur sulfoxide yield at the end of the experiment (time 60 min) depending on the catalyst

Заключение

1. Значения наблюдаемой энергии активации, рассчитанные по начальным скоростям расходования сульфидной (23 кДж/моль) и накопления сульфоксидной серы (25 кДж/моль) в присутствии ледяной уксусной кислоты соизмеримы

со значением, рассчитанным по эффективным константам скорости накопления продукта (19 кДж/моль).

2. В присутствии сульфида молибдена, полученного из отхода производства PO/SM, отмечается близость начальных скоростей (моль/л·мин) расходования сульфидной ($6,838 \cdot 10^{-2}$) и накопления сульфоксидной серы ($6,526 \cdot 10^{-2}$).

3. Высокая каталитическая активность пероксокомплекса молибдена, полученного на основе трисульфида молибдена, выделенного из отхода производства PO/SM, объясняется наличием в его составе сложных диарилсульфинатных комплексов молибдена, обеспечивающих высокую скорость и селективность окисления сульфидной серы пероксидом водорода.

Литература

- И.С. Файзрахманов, А.Х. Шарипов, *Получение нефтяных серосодержащих реагентов для гидрометаллургии*. Издательско-полиграф. комплекс при Администрации Президента РБ, Уфа, 2000. 88 с.
- Е.Б. Кривцов, А.К. Головки, *Нефтехимия*, **54**, 1, 51–57 (2014). DOI: 10.7868/S0028242114010092.
- А.В. Акопян, Д.А. Плотников, П.Д. Поликарпова, А.А. Кедало, С.В. Егазарьянц, А.В. Анисимов, Э.А. Караханов, *Нефтехимия*, **59**, 5, 524–528 (2019). DOI: 10.1134/S0028242119050010.
- Е.Н. Караулова, *Химия сульфидов нефти*. Наука, Москва, 1970. 202 с.
- А.Х. Шарипов, В.Р. Нигматуллин *Химия и технология топлив и масел*, **3**, 42–44 (2005).
- М.З. Зарифьянова, С.Д. Вафина, Р.Р. Валиуллина, И.В. Аристов, А.В. Константинова, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 9, 196–198 (2012).
- И.М. Борисов, И.С. Файзрахманов, Г.Р. Шаяхметова, Р.Ф. Талипов, Н.З. Ягафаров, *Изв. Вузов. Химия и химическая технология*, **53**, 2, 102–104 (2010).
- И.С. Файзрахманов, И.М. Борисов, Г.Р. Шаяхметова, Р.Ф. Талипов, Н.З. Ягафаров, *Изв. Вузов. Химия и химическая технология*, **53**, 3, 77–79 (2010).
- И.С. Файзрахманов, И.М. Борисов, Г.Р. Шаяхметова, И.Р. Хайрудинов, *ЖПХ*, **83**, 11, 1850–1854 (2010).
- И.М. Борисов, З.Ш. Газизова, Г.Р. Шаяхметова, И.С. Файзрахманов, *Изв. Вузов. Химия и химическая технология*, **57**, 10, 41–43 (2014).
- И.М. Борисов, З.Ш. Газизова, Г.Р. Шаяхметова, И.С. Файзрахманов, *Изв. Вузов. Химия и химическая технология*, **57**, 12, 34–37 (2014).
- И.М. Борисов, З.Ш. Газизова, Г.Р. Шаяхметова, И.С. Файзрахманов, *Нефтехимия*, **55**, 3, 236–240 (2015). DOI: 10.7868/S0028242115020057.
- Г.Р. Жамалутдинова. Автореф. дисс. канд. техн. наук, Казанский гос. технол. ун-т, Казань, 2003. 16 с.
- М.З. Зарифьянова, А.В. Константинова, Н.П. Мирошкин, Х.Э. Харлампиди, Г.Р. Жамалутдинова, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 3–4, 44–49 (2007).
- М.З. Зарифьянова, А.В. Константинова, В.А. Петров, С.Д. Вафина, Р.Р. Валиуллина, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 16, 214–217 (2012).
- М.З. Зарифьянова, И.Ш. Хуснутдинов, С.Д. Вафина, И.В. Аристов, Х.Э. Харлампиди, *Изв. Вузов. Химия и химическая технология*, **56**, 8, 93–96 (2013).
- Г.Д. Гальперн, Г.П. Гирина, В.Г. Лукьяница, *Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных*. АН СССР, Москва, 1960, С. 58–73.
- Е.Н. Караулова, Г.Д. Гальперн, *Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных*. АН СССР, Москва, 1960, С. 101–106.
- Х.Э. Харлампиди, Х.В. Мустафин, Э.В. Чиркунов, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 1, 76–86 (1998).
- М.З. Зарифьянова. Автореф. дисс. докт. техн. наук, Казанский национальный исслед. технол. ун-т, Казань, 2013. 40 с.
- С. Оаз *Химия органических соединений серы*. Химия, Москва, 1975. 512 с.
- Пат. РФ 2453498 (2010).
- ГОСТ 11884.9-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения содержания молибдена. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999.
- М.И. Булатов, И.П. Калинин, *Практическое руководство по фотокolorиметрическим и спектрофотометрическим методам анализа*. Химия, Ленинград, 1976. 376 с.
- Г.Р. Шаяхметова, И.М. Борисов, И.С. Файзрахманов, Д.И. Игнатъева, *Вестник Башкирского университета*, **15**, 4, 1145–1146 (2010).
- Е.Т. Денисов, *Кинетика гомогенных химических реакций*. Высшая школа, Москва, 1978. С. 35–38.
- М.З. Зарифьянова, Г.Г. Исламова, Х.Э. Харлампиди, З.З. Хайруллина, А.А. Шипулин, А.А. Мальшева, *Вестник технологического университета*, **22**, 11, 59–64 (2019).
- М.З. Зарифьянова, Г.Г. Исламова, З.З. Хайруллина, Х.Э. Харлампиди, *ЖПХ*, **95**, 8, 1036–1044 (2022). DOI: 10.31857/S0044461822080114.

References

- I.S. Faiyzzakhmanov, A.Kh. Sharipov, *Production of petroleum sulfur-containing reagents for hydrometallurgy*. Publishing and polygraph. complex under the Administration of the President of the Republic of Bashkiria, Ufa, 2000. 88 p.
- E.V. Krivtsov, A.K. Golovko, *Petrol. Chem.*, **54**, 1, 51–57 (2014). DOI: 10.1134/S0965544114010083.
- A.V. Akopyan, D.A. Plotnikov, P.D. Polikarpova, A.A. Kedalo, S.V. Egazaryants, A.V. Anisimov, E.A. Karakhanov, *Petrol. Chem.*, **59**, 5, 975–978 (2019). DOI: 10.1134/S0965544119090019.
- E.N. Karaulova, *Chemistry of petroleum sulfides*. Nauka, Moscow, 1970. 202 p.
- A.H. Sharipov, V.R. Nigmatullin *Chemistry and Technology of fuels and oils*, **3**, 42–44 (2005).
- M.Z. Zarifyanova, S.D. Vafina, R.R. Valiullina, I.V. Aristov, A.V. Konstantinova, *Herald of Kazan Technological University*, **15**, 9, 196–198 (2012).
- I.M. Borisov, I.S. Faiyzzakhmanov, G.R. Shayakhmetova, R.F. Talipov, N.Z. Yagafarov, *Izv. VUZov. Chemistry and chemical technology*, **53**, 2, 102–104 (2010).
- I.S. Faiyzzakhmanov, I.M. Borisov, G.R. Shayakhmetova, R.F. Talipov, N.Z. Yagafarov, *Izv. VUZov. Chemistry and chemical technology*, **53**, 3, 77–79 (2010).
- I.S. Faiyzzakhmanov, I.M. Borisov, G.R. Shayakhmetova, I.R. Khairudinov, *Russ. J. Appl. Chem.*, **83**, 11, 1982–1986 (2010). DOI 10.1134/S1070427210110170.
- I.M. Borisov, Z.Sh. Gazizova, G.R. Shayakhmetova, I.S. Faiyzzakhmanov, *Izv. VUZov. Chemistry and chemical technology*, **57**, 10, 41–43 (2014).
- I.M. Borisov, Z.Sh. Gazizova, G.R. Shayakhmetova, I.S. Faiyzzakhmanov, *Izv. VUZov. Chemistry and chemical technology*, **57**, 12, 34–37 (2014).
- I.M. Borisov, Z.Sh. Gazizova, G.R. Shayakhmetova, I.S. Faiyzzakhmanov, *Petrol. Chem.*, **55**, 3, 224–228 (2015).
- G.R. Zhamalutdinova. The author's abstract diss. cand. technical sciences, Kazan State Technological University,

- Kazan, 2003. 16 p.
14. M.Z. Zarifyanova, A.V. Konstantinova, N.P. Miroshkin, Kh.E. Kharlampidi, G.R. Zhamalutdinova, *Herald of Kazan Technological University*, **10**, 3–4, 44–49 (2007).
 15. M.Z. Zarifyanova, A.V. Konstantinova, V.A. Petrov, S.D. Vafina, R.R. Valiullina, *Herald of Kazan Technological University*, **15**, 16, 214–217 (2012).
 16. M.Z. Zarifyanova, I.Sh. Khusnutdinov, S.D. Vafina, I.V. Aristov, Kh.E. Kharlampidi, *Izv. VUZov. Chemistry and chemical technology*, **56**, 8, 93–96 (2013).
 17. G.D. Galpern, G.P. Girina, V.G. Lukyanitsa, *Methods for Analysis of Organic Compounds of Petroleum and of Their Mixtures and Derivatives*. Acad. Nauk SSSR, Moscow, 1960, pp. 58–73.
 18. E.N. Karaulova, G.D. Galpern, *Methods for Analysis of Organic Compounds of Petroleum and of Their Mixtures and Derivatives*. Acad. Nauk SSSR, Moscow, 1960, pp. 101–106.
 19. Kh.E. Kharlampidi, H.V. Mustafin, E.V. Chirkunov, *Herald of Kazan Technological University*, **1**, 1, 76–86 (1998).
 20. M.Z. Zarifyanova. The author's abstract diss. doct. technical sciences, Kazan National Research Technological University, Kazan, 2013. 40 p.
 21. S. Oae *Chemistry of organic compounds of sulfur*. Khimiya, Moscow, 1975. 512 p.
 22. Pat. RU 2453498 (2010).
 23. GOST 11884.9-78. The concentrate is tungsten. A method for determining the molybdenum content. Moscow: ИПК Publishing House of Standards, 1999.
 24. M.I. Bulatov, I.P. Kalinkin, *Practical guide to photolorimetric and spectrophotometric methods of analysis*. Chemistry, Leningrad, 1976. 376 p.
 25. G.R. Shayakhmetova, I.M. Borisov, I.S. Fayzrakhmanov, D.I. Ignatieva, *Bulletin of Bashkir University*, **15**, 4, 1145–1146 (2010).
 26. E.T. Denisov, *Kinetics of homogeneous chemical reactions*. Higher School, Moscow, 1978. P. 35–38.
 27. M.Z. Zarifyanova, G.G. Islamova, H.E. Kharlampidi, Z.Z. Khairullina, A.A. Shipulin, A.A. Malysheva, *Herald of Technological University*, **22**, 11, 59–64 (2019).
 28. M.Z. Zarifyanova, G.G. Islamova, Z.Z. Khairullina, Kh.E. Kharlampidi, *Russ. J. Appl. Chem.*, **95**, 8, 1181–1188 (2022). DOI: 10.1134/S1070427222080146.

© **М. З. Зарифьянова** – д-р техн. наук, профессор кафедры Общей химической технологии (ОХТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, zmuslimaz@mail.ru.; **Э. А. Каралин** – д-р техн. наук, профессор кафедры ОХТ, КНИТУ, karalin@yandex.ru; **Г. Г. Елиманова** – канд. хим. наук, доцент кафедры ОХТ, КНИТУ, yelimanova@mail.ru; **Д. Д. Аврамович** – аспирант кафедры ОХТ, КНИТУ, avramovichd@gmail.com; **Х. Э. Харлампи** – д-р хим. наук, профессор кафедры ОХТ, КНИТУ, oxt@kstu.ru.

© **M. Z. Zarifyanova** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, department of General Chemical Technology (GCT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, zmuslimaz@mail.ru; **E. A. Karalin** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, the GCT department, KNRTU, karalin@yandex.ru; **G. G. Elimanova** – Professor Assistant, PhD (Chemical Sci.), the GCT department, KNRTU, yelimanova@mail.ru; **D. D. Avramovich** – PhD-student, the GCT department, KNRTU, avramovichd@gmail.com; **Kh. E. Kharlampidi** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the GCT department, KNRTU, oxt@kstu.ru.

Д. И. Фаткуллина, Р. И. Юлдашев, Н. Ю. Башкирцева,
Д. А. Куряшов, Р. Р. Мингазов

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ДИСПЕРГЕНТОВ

Ключевые слова: диспергент, разлив нефти, ЛАРН, групповой состав нефти, мезомасштабное моделирование.

Применение диспергентов для очистки поверхности воды от нефти относят к физико-химическому методу ликвидации аварийных разливов. Их эффективность зависит от широкого спектра условий, в том числе и свойств нефти. Большая часть научной литературы, посвященной диспергентам, заявляет о прямом влиянии плотности и вязкости нефти на успешность ее диспергирования. Однако, эти характеристики зависят от группового состава нефти, а именно содержания асфальтенов, смол и парафинов. В данной статье приведены результаты исследований диспергирующей способности двух диспергентов (марка Corexit и диспергирующая композиция на основе алкилполиглюкозидов) на эффективность рассеивания нефтей с различными физическими свойствами. Испытания проводились в два этапа; в ходе первого использовался метод Baffled Flask Test (ASTM F3251-21), во время второго этапа применялась мезомасштабная установка, описанная в предыдущих работах авторов. Исследования показали, что эффективность исследуемых диспергирующих композиций снижается линейно с увеличением плотности и вязкости нефти. Данная зависимость также подтверждается результатами, полученными на экспериментальной мезомасштабной установке. Однако, при анализе результатов относительно группового состава, выявленная закономерность перестает быть очевидной. Так, эффективность диспергирования легких нефтей может объясняться наибольшим содержанием смол и асфальтенов в них. Исследуемые тяжелые нефти, несмотря на свою высокую плотность, отличаются низким содержанием этих компонентов. Авторы предполагают, что роль содержания смолисто-асфальтеновых веществ, являющихся природными эмульгаторами, становится менее значимой с увеличением плотности нефти. В то же время, этот параметр определяет склонность к процессу диспергирования для легких и средних нефтей с низкой плотностью.

Д. I. Fatkullina, R. I. Yuldashev, N. Yu. Bashkirtseva,
D. A. Kuryashov, R. R. Mingazov

INFLUENCE OF PHYSICAL PROPERTIES OF OIL ON THE EFFICIENCY OF DISPERSANT APPLICATION

Keywords: dispersant, oil spill, oil spill response, oil group composition, mesoscale modeling.

The use of dispersants to clean oil from the water surface is considered to be a physicochemical method of oil spill response. Their effectiveness depends on a wide range of conditions, including oil properties. Much of the scientific literature on dispersants states the direct influence of density and viscosity on dispersant success. However, these characteristics depend on the group composition of the oil, namely the content of asphaltenes, resins and paraffins. This paper presents the results of studies on the dispersing ability of two dispersants (Corexit grade and an alkyl glucoside-based dispersing composition) on the dispersion efficiency of oils with different physical properties. The tests were conducted in two phases; during the first phase the Baffled Flask Test method (ASTM F3251-21) was used and during the second phase the mesoscale setup described in the authors' previous works was used. The studies show that the efficiency of the investigated dispersing compositions decreases linearly with increasing oil density and viscosity. This dependence is also confirmed by the results obtained on the experimental mesoscale unit. However, by analyzing the results with respect to the group composition, the revealed regularity becomes no longer obvious. Thus, the dispersing efficiency of light oils can be explained by the highest content of resins and asphaltenes in them. The studied heavy oils, despite their high density, are characterized by low content of these components. The authors suggest that the role of the content of resinous asphaltene substances, which are natural emulsifiers, becomes less significant with increasing oil density. At the same time, this parameter determines the propensity to the dispersion process for light and medium oils with low density.

Введение

Большое количество научных исследований посвящено проверке влияния плотности и вязкости разлитой нефти на эффективность использования диспергентов, так как физические свойства нефти существенно влияют на результативность применения диспергентов.

В 1970-х годах исследователи впервые начали изучать влияние вязкости нефти на процесс диспергирования. Это было сделано с целью объяснения низкой эффективности использования диспергентов при ликвидации разливов складского мазута [1].

Авторы Стивенс [2], Колкомб [3] и Холдер [4] провели исследования, посвященные влиянию вязко-

сти нефти на эффективность диспергентов при ликвидации разливов нефти. Результаты их работы показали корреляцию между вязкостью нефти и способностью диспергента разбивать нефтяные пятна. Например, эксперименты Стивенса [2] показали, что увеличение вязкости нефти снижает эффективность диспергирования, особенно в случае мазутов. Колкомб [3] провел полевые испытания с флотским мазутом IFO-180 и IFO-380, при которых он обнаружил, что наиболее вязкий продукт марки IFO-380 не диспергируется. Холдер [4] в своем исследовании диспергента Corexit 9500 подтвердил важное влияние вязкости на эффективность диспергирования, выявив экспоненциальную зависимость на 23-х нефтях. Был

установлен высокий коэффициент корреляции равный 0,84. Данные исследования проводились с использованием метода BFT.

Исследования авторов [5, 6], проведенные с использованием метода WSL, показали, что эффективность диспергирования остается на высоком уровне при вязкости нефти до 2500 мПа·с. При увеличении вязкости нефти эффективность уменьшается, и достигает нуля при вязкости нефти более 10000 мПа·с. Ли и коллеги [6] объяснили эти результаты тем, что вязкие нефти устойчивы к дроблению на мелкие капли под воздействием диспергентов. Низкая эффективность диспергирования вязких нефтей может быть связана с недостаточным смешиванием нефти и диспергента, который, при попадании на пленку вязкой нефти, смывается с нее морской водой до того, как успевает адсорбироваться на границе "нефть-вода". Следовательно, Ли и соавторы пришли к выводу, что удовлетворительное диспергирование возможно только при вязкости нефти до 7500 мПа·с. Ранее эта работа широко использовалась в качестве основных указаний для применения диспергентов [7].

В последующих исследованиях было показано, что существует более высокий "барьер вязкости", чем тот, что был установлен в работе Ли и соавторов. Каневари [8] и соавторы, проводили исследование диспергента Corexit 9500 с использованием метода Exxon Dispersant Effectiveness Test (EXDET), выяснили, что эффективное диспергирование становится проблематичным при вязкости нефти выше 20000 мПа·с. В работе Фиокко [155] было показано, что при использовании метода Mackay-Nadeau-Steelman (MNS) отсутствие эффективности диспергента Corexit 9500 наблюдается при вязкости нефти 47000 мПа·с, а при использовании метода испытаний Французского института нефти (IFP) эффективное применение диспергента находится в диапазоне вязкости нефти от 20000 до 30000 мПа·с.

Очевидно, что различия в результатах исследований о «барьере вязкости» возникают из-за использования различных марок диспергентов и нефтей, а также различных методов тестирования. Анализ этих результатов не только не дает ответа на вопрос о том, при каких значениях вязкости нефти применение диспергентов становится неэффективным, но также вызывает вопрос о том, какой из лабораторных методов наилучшим образом отражает работу диспергентов в реальных условиях.

Трудель и др. [10], выполняя исследования в испытательном бассейне Ohmsett, обнаружили, что снижение эффекта от применения диспергента начинается при вязкости нефти 18690 мПа·с и полностью прекращается при вязкости 33400 мПа·с. Также авторы [10] показали, что с данными модельных испытаний наилучшим образом коррелируют результаты, полученные с использованием методик IFP и EXDET (рисунок 1). В другом исследовании, выполненном в испытательном бассейне Ohmsett было обнаружено, что его результаты хорошо согласуются с результатами лабораторного метода BFT [11].

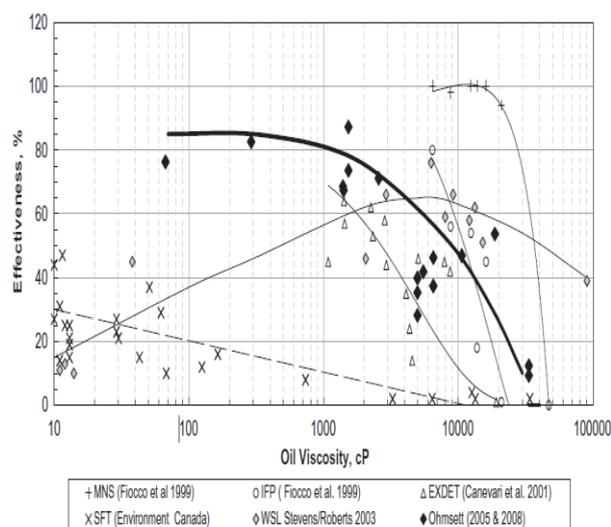


Рис. 1 – Сравнение результатов определения эффективности диспергирования, полученных лабораторными методами и в испытательном бассейне Ohmsett [11]

Fig. 1 – Comparison of dispersing efficiency results obtained by laboratory methods and in the Ohmsett test pool [11]

Таким образом, все исследователи согласны в том, что вязкость нефти играет значительную роль в эффективности использования диспергентов. Чем более вязкая нефть, тем менее эффективно происходит ее диспергирование.

Однако, влияние плотности нефти на ее способность к диспергированию не является столь однозначным. Предположение о том, что, чем больше плотность нефти, тем меньше она диспергируется, подтверждается лишь некоторыми исследованиями. Например, это предположение подтверждается в работе [11], в которой с помощью метода BFT были исследованы 23 образца нефти различной вязкости и плотности (рисунок 2). Авторы обнаружили, что эффективность диспергента Corexit 9500 характерно снижается с увеличением вязкости нефти. Поскольку в данной выборке вязкость нефти пропорционально увеличивается с ростом плотности, повышение плотности нефти также приводит к снижению ее диспергирования. Однако в другой работе [12] авторы указывают, что тяжелая нефть не всегда характеризуется низкой степенью диспергируемости. Согласно авторам [12], нефть с плотностью 10 градусов API более, чем 90% процентов диспергируется, в то время как нефть с плотностью 16 градусов API показывает степень диспергирования не более 10%. Из 345 испытаний, представленных на рисунке 3, у более, чем одной трети тяжелых нефтей степень диспергирования превысила 60%, в то время как у трети легких нефтей эффективность диспергирования оказалась менее 20%. Таким образом, результаты говорят о низкой корреляции между плотностью нефти и ее способностью к диспергированию.

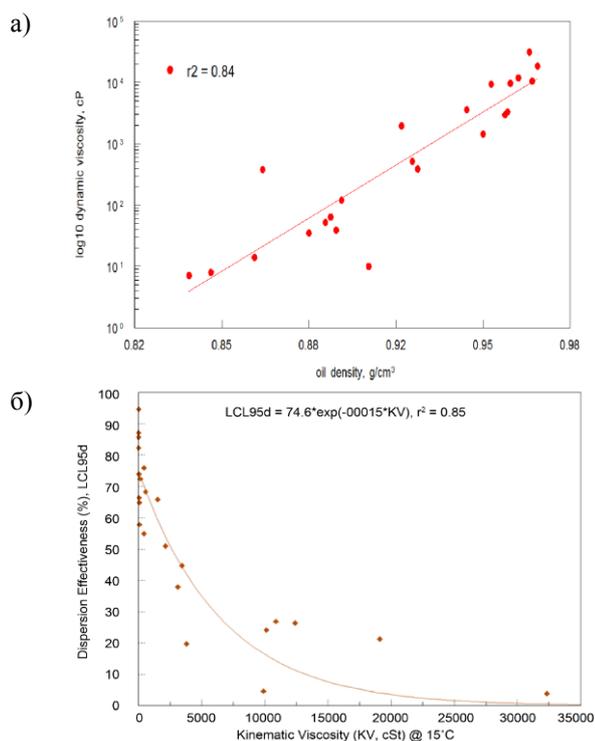


Рис. 2 – Исследование эффективности диспергирования методом BFT [11]: а) зависимость вязкости от плотности нефти; б) зависимость эффективности диспергирования от вязкости нефти

Fig. 2 - Study of dispersing efficiency by the BFT method [11]: a) Dependence of viscosity on oil density; b) dependence of dispersing efficiency on oil viscosity

Таким образом, важность вязкости нефти для прогнозирования эффективности диспергентов становится очевидной. Некоторые исследователи утверждают, что вязкость играет определяющую роль и влияет более сильно, чем другие факторы. Однако, исследование Каневари и его коллег показывает [8], что это не всегда так. В своем эксперименте они использовали нефти La Rosa и Murban с различной вязкостью - 73 мм²/с и 6 мм²/с соответственно. Они обнаружили, что эффективность диспергента Cogehit 9500 была значительно выше при диспергировании нефти Murban с низкой вязкостью (78%), чем при диспергировании нефти La Rosa с высокой вязкостью (30%). После этого они разбавили вязкую нефть La Rosa изопарафинами до достижения вязкости, равной вязкости нефти Murban, и обнаружили, что степень диспергирования улучшилась. Эффективность диспергирования такой смеси улучшилась до 50%, оставаясь значительно ниже, чем 78%, что характерно для нефти Murban. Исследователи сделали вывод, что помимо вязкости, химический состав нефти также оказывает значительное влияние на эффективность диспергента. Такой же вывод сделал Фингалс [13] в своем исследовании, где он использовал метод Swirling Flask Test (далее – SFT) для изучения степени диспергирования 25 образцов нефти. Он отметил, что нефть с большим содержанием преиму-

щественно предельных углеводородов диспергируется лучше, чем нефть с высоким содержанием смол и асфальтенов.

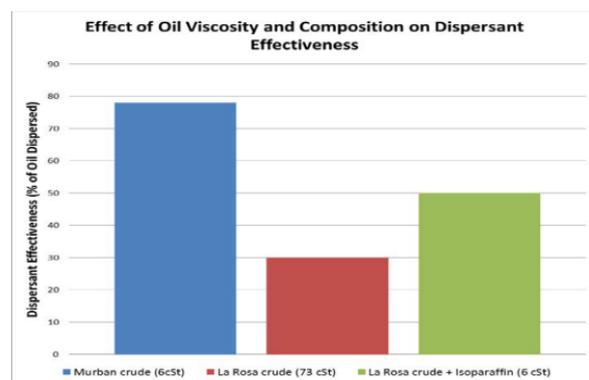


Рис. 3 – Влияние вязкости нефти на степень ее диспергируемости

Fig. 3 – Influence of oil viscosity on the degree of its dispersibility

Следовательно, эффективность применения диспергента сильно зависит от химического состава нефти, также как и от ее физических свойств, поскольку химический состав нефти в значительной степени определяет ее физические свойства. Однако эта зависимость не является прямой. Поэтому важным является проведение масштабных экспериментов с использованием различных образцов нефти различной плотности и вязкости, и, следовательно, с разным химическим составом.

Экспериментальная часть

Проводилось исследование изменения диспергирующей способности 2-х диспергентов на эффективность рассеивания нефтей различного группового состава. Первым составом была отечественная композиция, на основе алкилсорбитанов и алкилглюкозидов [14], вторым – коммерческий диспергент Cogehit 9527 [15].

Исследование проводилось в два этапа.

Первый – лабораторное исследование с применением метода BFT. Выбранный метод является высокоэнергетическим, что приводит к образованию капель нефти диаметром около 50 мкм. В условиях реального применения диспергентов, диаметр обрезающихся капель продиспергированной нефти находится в диапазоне 50 – 200 мкм. Из двух наиболее применяемых методов оценки диспергирующей способности SFT (ASTM F-2059-00) и BFT (ASTM F-3251-21), именно последний дает возможность получить данные схожие с натурными испытаниями.

Второй этап заключался в оценке диспергирующей способности составов на мезомасштабной установке. Установка моделирует условия в широком диапазоне метеорологических условия, что позволяет оценить действительную способность диспергирования нефтей.

Выбор нефтей объясняется их разным групповым составом, а также их принадлежностью ко всем типам нефти по плотности. Характеристики используемых нефтей приведены в таблице 1.

Проводимые исследования направлены на подтверждение зависимостей, описанных авторами [2, 3,

4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12] о влиянии плотности, вязкости и группового состава нефти на эффективность диспергирования нефти.

Таблица 1 – Характеристики исследуемых нефтей

Table 1 – Characteristics of the studied oils

Месторождение	Плотность, г/см ³	Вязкость мм ² /с	Содержание асфальтенов, %	Содержание смол, %	Содержание парафинов, %
Вернеколик-Еганское	0,808	3,57	0,93	20,11	2,37
Хохряковское	0,831	7,33	1,42	32,34	0,38
Правдинское	0,858	13,6	6,84	4,11	24,17
Нагорное (Турней)	0,896	54	3,95	29,10	19,12
Русское	0,939	522	1,17	10,20	21,87

Определение эффективности диспергирующей композиции от изменения типа нефти проводилось при солёности воды 30 г/л и температуре окружающей среды 20 °С лабораторным методом – ВФТ. ОДН – 1:10. Результаты представлены на рисунке 4.

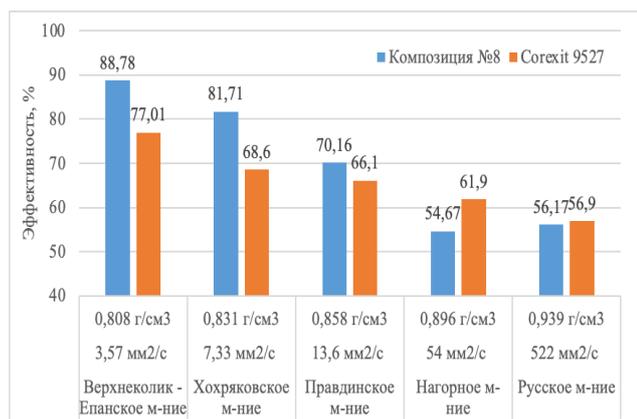


Рис. 4 – Влияние типа нефти на эффективность диспергирующей композиции методом ВФТ

Fig. 4 – Influence of oil type on the efficiency of dispersing composition by BFT method

Нефть с повышенной плотностью и вязкостью представляет собой более сложный объект для диспергирования из-за механического сопротивления, которое затрудняет отделение капель. Это сопротивление зависит от характеристик структуры и механических свойств нефтяной пленки, которые определяются ее плотностью и вязкостью. Результаты исследования показывают, что использование нефти с минимальной вязкостью и плотностью, например, как на Верхнеколик-Еганском месторождении, обеспечивает наивысшую эффективность — 88,78%. При увеличении плотности и вязкости нефти эффективность этого процесса снижается почти линейно. Эффективность использования диспергента для битуминозной нефти с Русского месторождения, которая является самой тяжёлой, снижается до 56,17%.

САВ, присутствующие в нефти, известны как природные эмульгаторы, и могут оказывать влияние

на свойства эмульсий, образующихся в процессе. Поэтому было исследовано воздействие содержания данных веществ на процесс диспергирования нефти.

В таблице 1 представлен групповой состав нефтей, используемых для проверки влияния диспергирующей способности разработанной композиции на нефтях различной плотности и группового состава (рисунок 4).

Нефть, добываемая из месторождений Верхнеколик-Еганского и Хохряковского, обладает высокой способностью к диспергированию под воздействием специальных диспергирующих составов. Эффективность диспергирования составляет 88,78% для нефти из Верхнеколик-Еганского месторождения и 81,71% для нефти из Хохряковского месторождения. Групповой состав этих нефтей указывает на их принадлежность к классу высокосмолистых. Нефть из Верхнеколик-Еганского месторождения содержит 21,04% смолисто-асфальтеновых веществ, из которых 20,11% приходится на смолы. В то же время, нефть из Хохряковского месторождения имеет более высокий процент САВ — 33,76%, а доля смол составляет 32,34%. Из-за низкой плотности и высокого содержания САВ эти нефти особенно чувствительны к воздействию диспергентов.

Нефть из Правдинского месторождения содержит 10,95% САВ и отличается низким содержанием смол — всего 4,11%. Согласно данным, представленным на рисунке 5, эффективность диспергирования этой нефти составляет 70,16%. По сравнению с двумя предыдущими образцами нефти, можно заметить снижение склонности нефти из Правдинского месторождения к диспергированию. Это связано с двумя факторами: повышением плотности нефти и снижением содержания смол. Однако увеличение плотности не должно существенно влиять на эффективность диспергирования. Нефть, использованная в эксперименте, имеет средние характеристики, а это значит, что её структурно-механические свойства подходят для применения метода химического диспергирования. Однако отсутствие природных эмульгаторов может привести к негативным последствиям. Без дополнительного стабилизирующего воздействия на

формирующуюся эмульсию нефти и воды эффективность процесса может снизиться на 10-15%.

Нефть, добываемая на Нагорном месторождении, является тяжелой нефтью с плотностью 0,896 г/см³. В её составе содержится 33,05% смолисто-асфальтовых веществ (САВ), из которых 29,1% составляют смолы. Эффективность процесса диспергирования этой нефти составляет 54,67%. Высокое содержание смол и асфальтенов затрудняет процесс диспергирования, делая его более сложным. Возможная причина заключается в высокой плотности исследуемой нефти. Нефть из Русского месторождения характеризуется низким содержанием природных эмульгаторов: САВ составляет 11,37% массы, а смол - 10,2% массы. Эта нефть относится к категории битуминозных, имеет плотность 0,939 г/см³. Эффективность процесса диспергирования составила 56,17%. Несмотря на различное содержание САВ, нефть из Нагорного и Русского месторождений отличается высокой плотностью среди всех исследуемых типов нефти.

Corexit 9527 показывает меньшую эффективность на оболёгкой, легкой и средней исследуемой нефти. Снижение его диспергирующей способности происходит более линейно, отсутствует резкое снижение эффективности на нефти Нагорного месторождения, как в случае с Композицией 1. Наблюдается чуть большая диспергирующая способность на нефти Русского месторождения в 0,6 %.

Можно предположить, что для тяжелых и битуминозных нефтей роль содержания природных эмульгаторов в процессе диспергирования становится менее значимой. В то же время, для легких и средних нефтей важным параметром, определяющим склонность к химическому диспергированию, является именно содержание смолисто-асфальтовых веществ.

Влияние свойств нефти на эффективность процесса диспергирования

Проводилось исследование диспергирующей способности составов на мезомасштабной установке. Предполагалось оценить возможность влияния метеорологических факторов на процесс диспергирования.

Условия проведения испытаний следующие: температура воды и воздуха - 10°C, скорость течения воды в канале - 0,35 м/с, высота волн - 8 см, скорость ветра - 3,5 м/с, количество воды в канале - 5,5 м³, количество нефти - 3,7 л, толщина пленки нефти - 5 мм, ОДН - 1:10, соленость модельной морской воды - 25 г/л. Нефти: Верхнеколик-Еганского месторождения (плотность - 0,808 г/см³, вязкость - 3,57 мм²/с), Правдинского месторождения (плотность - 0,858 г/см³, вязкость - 13,6 мм²/с), Русское месторождения (плотность - 0,939 г/см³, вязкость - 522 мм²/с), Характеристики нефти, применяемой при работе на мезомасштабной установке, приведены в таблице 1.

Эффективность диспергентов оценивалась в результате анализа проб воды, отобранных с глубины 95 см от поверхности воды, спустя 3 часа после нанесения диспергента и моделирования воздействия волн, течения воды и ветра.

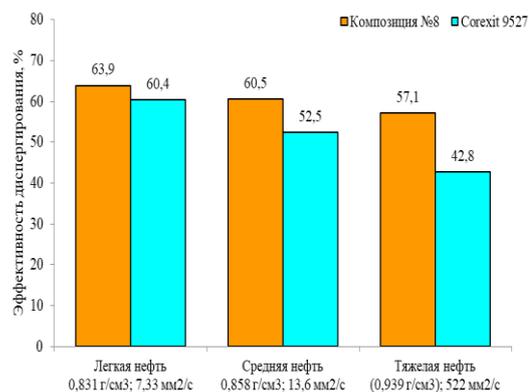


Рис. 5 – Результаты оценки эффективности диспергентов в зависимости от плотности нефтей

Fig. 5 – Results of dispersant efficiency evaluation depending on oil density

В результате испытаний установлено, что разработанная композиция №8 менее подвержена изменению диспергирующей способности в зависимости от плотности и вязкости нефти, в отличие от промышленного диспергента Corexit 9527.

С увеличением вязкости и плотности нефти все исследуемые диспергирующие составы демонстрируют линейное снижение способности к диспергированию. Эта зависимость была подтверждена авторами [148, 149, 150, 151, 152], которые отметили уменьшение эффективности диспергирования при увеличении вязкости обрабатываемой нефти. Провераемые диспергирующие композиции подчиняются этой зависимости. Влияние плотности нефти на эффективность диспергирования было также подтверждено [158]. Например, при плотности 0,831 г/см³ для состава №8 и Corexit 9527 эффективность составляет 63,9% и 60,4% соответственно. При увеличении плотности до 0,858 г/см³, эффективность снижается до 60,5% и 52,5% соответственно. При максимальной плотности исследуемой нефти 0,939 г/см³ эффективность составляет 57,1% для разрабатываемого состава и 42,8% для Corexit 9527. Следовательно, промышленные образцы проявляют более низкую эффективность на всех типах нефти.

Сравнив полученные результаты с данными, полученными методом ВФТ (рисунок 4), можно отметить уменьшение эффективности новой композиции при обработке легкой нефти с плотностью 0,831 г/см³: при использовании мезомасштабной установки эффективность упала с 88,78% до 63,9%. Также было замечено уменьшение эффективности при обработке средней нефти с плотностью 0,858 г/см³: эффективность сократилась с 70,16% до 60,5%. Однако при обработке тяжелой нефти с плотностью 0,939 г/см³ наблюдалось незначительное увеличение диспергирующей способности с 56,17% до 57,1%. Возможно, это объясняется тем, что мезомасштабная установка обладает большим потенциалом для перемешивания системы вода-нефть-диспергент. Этот эффект усиливается наличием воздушных потоков, подводного течения и неоднородности волн. Подобные явления характерны и для реальных случаев раз-

лива нефти, что позволяет предположить, что исследование на мезомасштабной установке достаточно точно отражает возможный процесс ликвидации аварийных разливов нефти.

Заключение

Исследование было направлено на определение влияния физических свойств нефти на эффективность их диспергирования после обработки реагентом. В ходе испытания лабораторными методом ВФТ и эксперимента на мезомасштабной установке, подтвердилась линейная зависимость склонности к диспергированию от величины плотности и вязкости нефти. После анализа содержания смолисто-асфальтеновых веществ в каждой испытуемой нефти, можно сделать вывод о не очевидном влиянии этих природных эмульгаторов на процесс диспергирования. Таким образом, высокая эффективность к диспергированию легких нефтей может быть объяснена не только низкой плотностью, но и высоким содержанием смол и асфальтенов.

Литература

- 1.F. Martinelli, B.W.J. Lynch. *WSL Report*, 363, (1980).
- 2.L. Stevens, J. Roberts, *International Oil Spill Conference*, (Vancouver, Canada, April 6-11, 2003). Proceedings. Washington, 2003. P. 509-513.
- 3.K. Colcomb, D. Salt, M. Peddar, A. Lewis, *International Oil Spill Conference* (Miami, USA, May 16-19). Proceedings. Washington, 2005. P. 53-58.
- 4.E. Holder. Master of Science's thesis, University of Cincinnati, Cincinnati, 2011. P. 108.
- 5.F. Martinelli, D. Cormack. *WSL Report.*, 313, (1979)
- 6.M. Lee, F. Martinelli, B. Lynch, P. Norris, *Oil Spill Conference*, (Atlanta, USA, March 2-5). Proceedings. Washington, 1981. P. 31-35.
- 7.D. Cormack, W. Lynch, B. Dowsett. *Oil and Chemical Pollution*, 3, 87-103 (1986/87).
- 8.G. Canevari, P. Calcavecchio, K. Becker, R. Lessard, R. Fiocco, *International Oil Spill Conference*, (Tampa, USA, March 26-29). Proceedings. Washington, 2001 P. 479 - 483.
- 9.R. Fiocco, P. Daling, G. DeMarco, R. Lessard, G. Canevari, *22nd Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar*, (Calgary Canada, June 2-4). Proceedings. 1999. P.173-186.

10. K. Trudel, R. Belore, J. Mullin, A. Guarino. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 9, 1606-1614 (2010).
11. L. Holder, N. Conmy, D. Venosa. *Journal of Environmental Protection*, 6, 628-639 (2015).
12. J. Clark, T. Coolbaugh, R. Belore, J. Mullin, R. Lessard, A. Findlay, *Interspill*, (Marseilles, France), Proceedings. 2009.
13. M. Fingas, I. Bier, M. Bobra, S. Callaghan, *International Oil Spill Conference* (San Diego, USA, March 4-7). Proceedings. Washington, 1991. P. 419-426.
14. Пат. РФ 2800052 (2023).
15. C. González-Penagos, J. Zamora-Briseño, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 116019, 443 (2022).

References

- 1.F. Martinelli, B.W.J. Lynch. *WSL Report*, 363, (1980).
- 2.L. Stevens, J. Roberts, *International Oil Spill Conference*, (Vancouver, Canada, April 6-11, 2003). Proceedings. Washington, 2003. P. 509-513.
- 3.K. Colcomb, D. Salt, M. Peddar, A. Lewis, *International Oil Spill Conference* (Miami, USA, May 16-19). Proceedings. Washington, 2005. P. 53-58.
- 4.E. Holder. Master of Science's thesis, University of Cincinnati, Cincinnati, 2011. P. 108.
- 5.F. Martinelli, D. Cormack. *WSL Report.*, 313, (1979)
- 6.M. Lee, F. Martinelli, B. Lynch, P. Norris, *Oil Spill Conference*, (Atlanta, USA, March 2-5). Proceedings. Washington, 1981. P. 31-35.
- 7.D. Cormack, W. Lynch, B. Dowsett. *Oil and Chemical Pollution*, 3, 87-103 (1986/87).
- 8.G. Canevari, P. Calcavecchio, K. Becker, R. Lessard, R. Fiocco, *International Oil Spill Conference*, (Tampa, USA, March 26-29). Proceedings. Washington, 2001 P. 479 - 483.
- 9.R. Fiocco, P. Daling, G. DeMarco, R. Lessard, G. Canevari, *22nd Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar*, (Calgary Canada, June 2-4). Proceedings. 1999. P.173-186.
10. K. Trudel, R. Belore, J. Mullin, A. Guarino. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 9, 1606-1614 (2010).
11. L. Holder, N. Conmy, D. Venosa. *Journal of Environmental Protection*, 6, 628-639 (2015).
12. J. Clark, T. Coolbaugh, R. Belore, J. Mullin, R. Lessard, A. Findlay, *Interspill*, (Marseilles, France), Proceedings. 2009.
13. M. Fingas, I. Bier, M. Bobra, S. Callaghan, *International Oil Spill Conference* (San Diego, USA, March 4-7). Proceedings. Washington, 1991. P. 419-426.
14. Pat. RF 2800052 (2023).
15. C. González-Penagos, J. Zamora-Briseño, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 116019, 443 (2022).

© **Р. И. Юлдашев** – ассистент кафедры Химической технологии переработки нефти и газа (ХТПНГ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, ruslan8695@mail.ru; **Д. И. Фаткуллина** – аспирант, ассистент кафедры ХТПНГ, КНИТУ, difatkullina@gmail.com; **Н. Ю. Башкирцева** – д-р тех. наук, заведующий кафедрой ХТПНГ, КНИТУ, BashkirtsevaNYu@corp.knrtu.ru; **Д. А. Куряшов** – канд. хим. наук, доцент кафедры ХТПНГ, КНИТУ, dkuryashov@gmail.com; **Р. Р. Мингазов** – кандидат тех. наук, кафедры ХТПНГ, КНИТУ, rifat18@mail.ru; **Е. А. Латыпова** – магистрант кафедры ХТПНГ, КНИТУ, ekat.latypova@yandex.ru.

© **R. I. Yuldashev** - Assistant of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing (CTOGP), Kazan National Research Technological University (KNRTU) Kazan, Russia, ruslan8695@mail.ru; **D. I. Fatkullina** – PhD-student, Assistant of the CTOGP department, KNRTU, difatkullina@gmail.com; **N. Y. Bashkirtseva** – Doctor of Science (Technical Sci.), Head of the CTOGP department, KNRTU, BashkirtsevaNYu@corp.knrtu.ru; **D. A. Kuryashov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the CTOGP department, KNRTU, dkuryashov@gmail.com; **R. R. Mingazov** – PhD (Chemical Sci.), the CTOGP department, KNRTU, rifat18@mail.ru; **E. A. Latypova** – Master-student of the CTOGP department, KNRTU, ekat.latypova@yandex.ru.

**М. Ю. Антонова, Р. И. Гаффанова, А. Р. Давлетшин,
Р. Г. Теляшев**

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ПОВЫШАЮЩИЕ НЕФТЕОТДАЧУ ОТЛОЖЕНИЙ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ

Ключевые слова: высоковязкие нефти, паротепловое воздействие, нефтяная дисперсная система, фазовые переходы, асфальтены, сложная структурная единица, SARA, ИК спектроскопия, газовая хроматография.

В работе представлены новые данные о явлениях и закономерностях происходящих при использовании тепловых технологий добычи тяжелых высоковязких нефтей, в том числе о составе асфальтосмолистых структур, образующихся в нефтемещающей терригенной породе в зависимости от состава нефти и условий нефтеизвлечения с точки зрения физико-химической механики нефтяных дисперсных систем. Основной акцент сделан на получении новых знаний о превращениях и их закономерностях, происходящих с дисперсной системой тяжелых высоковязких нефтей при параметрах свойственных при использовании тепловых технологий добычи с помощью пара, углеводородных растворителей и неионогенных поверхностно-активных веществ. Для исследования изменений, происходящих в фазовом составе тяжелых высоковязких нефтей, использовались методы SARA-анализа, ИК спектроскопия, реологии. В качестве объектов в работе исследованы высоковязкие нефти Ашальчинского и Мордово-Кармалского месторождений Республики Татарстан. Созданы методологические аспекты, определяющие устойчивость тяжелых нефтей к инверсии на основе их компонентного и структурно-группового состава, строения нефтяных дисперсных систем. На основе полученных знаний о нефтяных дисперсных системах дана количественная оценка состав и строение отдельных структурных образований. Показано, что высокие значения динамической вязкости дисперсных систем в тяжелых нефтях практически не зависят от объема образующихся ассоциативных комбинаций и количества дисперсионной среды, а связана в первую очередь с низкой дисперсностью системы в целом. Показано, что не все асфальтены способны служить основой дисперсной фазы, а лишь те из них в ком присутствует в значительной степени карбонизированная часть, в то время как высоко конденсированная ароматическая часть наряду со смолами способствует образованию сольватной оболочки, изолирующей от растворителя в дисперсионной среде.

**M. Yu. Antonova, R. I. Gaffanova, A. R. Davletshin,
R. G. Telyashev**

SURFACTANTS INCREASING OIL RECOVERY FROM DEPOSITS OF HIGH-VISCOSITY OILS

Keywords: High-viscosity oils, steam-thermal effect, oil dispersed system, phase transitions, asphaltenes, complex structural unit, SARA, IR spectroscopy, gas chromatography.

The paper presents new data on the phenomena and patterns occurring when using thermal technologies for the extraction of heavy high-viscosity oils, including the composition of asphalt-resinous structures formed in the oil-bearing terrigenous rock depending on the oil composition and oil recovery conditions from the point of view of the physicochemical mechanics of oil disperse systems. The main emphasis is on obtaining new knowledge about the transformations and their patterns occurring with the disperse system of heavy high-viscosity oils under the parameters characteristic of using thermal technologies for extraction using steam, hydrocarbon solvents and nonionic surfactants. SARA analysis, IR spectroscopy and rheology were used to study the changes occurring in the phase composition of heavy high-viscosity oils of the Ashalchinskoye and Mordovo-Karmalskoye fields of the Republic of Tatarstan were studied as objects in the work. Methodological aspects determining the resistance of heavy oils to inversion based on their component and structural-group composition, structure of oil disperse systems have been created. Based on the obtained knowledge about oil disperse systems, a quantitative assessment of the composition and structure of individual structural formations has been given. It has been shown that high values of the dynamic viscosity of disperse systems in heavy oils are practically independent of the volume of the resulting associative combinations and the amount of dispersion medium, and are associated primarily with the low dispersion of the system as a whole. It has been shown that not all asphaltenes are capable of serving as the basis of the dispersed phase, but only those in which a significantly carbonized part is present, while the highly condensed aromatic part, along with resins, promotes the formation of a solvate shell that isolates from the solvent in the dispersion medium.

Введение

В нефтедобывающих регионах запасы традиционных нефтей неуклонно снижаются, в то время как доля высоковязких нефтей возрастает [1,2]. Для извлечения высоковязких нефтей используют методы добычи, предполагающие закачку тепловых агентов, (циклическая закачка пара, парагаза, закачка горячей воды, создание в пласте движущегося очага горения и многие другие методы) [3,4]. Наиболее рациональными и экономически оправданными

технологиями увеличения нефтеотдачи, обеспечивающим доступ к запасам трудноизвлекаемых углеводородов, которые относятся к неизвлекаемым с применением классических методов, является паротепловое воздействие [5,6].

В настоящее время для извлечения высоковязких нефтей разрабатываются технологии Solvent Aided Process (SAP), воплощающая в себе плюсы от использования водяного пара и углеводородного

растворителя [7]. Использование в технологии добычи SAP растворителя и поверхностно-активных соединений увеличивает энергетическую компоненту паротепловых методов извлечения тяжелых углеводородов за счет значительного уменьшения количества расходуемого теплоносителя, необходимого для уменьшения высокой вязкости тяжелой нефти в продуктивных отложениях [8].

Тепловые методы добычи приводят к различным изменениям физико-химических свойств добываемой нефти. Происходит изменение фазового состояния извлекаемых нефтей, что может вызывать выпадение асфальтосмолистых соединений. Одни и те же термические методы воздействия на месторождения тяжелых нефтей в определенных обстоятельствах могут быть как высокоэффективными, так и не эффективными с нулевым или даже отрицательным эффектом. Процессы, происходящие в пласте, в том числе связанные с изменением состава и свойств извлекаемых нефтей, представляют большой интерес.

В последние годы все больше появляется работ, изучающих взаимосвязь свойств и состава тяжелых высоковязких нефтей с позиций дисперсных систем [9,10]. Согласно теории о нефтяных дисперсных системах (НДС) на этапе формирования дисперсной фазы возникают надмолекулярные структуры преимущественно из асфальтенов, центром которых являются молекулы карбенов-карбоидов [11]. Надмолекулярные структуры не способны к самостоятельному существованию и имеют термодинамически неустойчивое метастабильное состояние [12]. Между изменениями в составе и строении компонентов НДС существует определенная взаимосвязь, которая зависит от соотношения поверхностной энергии и объемной энергии взаимодействующих молекул. Углеводородные и гетероатомные молекулы, расположенные в объеме надмолекулярных структур НДС, являются энергетически скомпенсированными, в отличие от тех молекул, которые расположены на условной границе раздела фаз. После достижения некоторого критического размера они способны к самостоятельному существованию в виде образованной дисперсной фазы. Имея не скомпенсированную избыточную энергию, фаза именуемая дисперсной создаёт на своей поверхности бронирующие слои различной толщины известные в литературе как сольватные оболочки из молекул, образующих дисперсионную среду. Таким образом, с помощью сформированной сольватной оболочки дисперсная фаза создаёт формы, отличающиеся структурой, которая в условиях трансформации внешних факторов способна менять размеры [13]. Для изучения состава и свойств такой структуры исследователями была принята условная модель известная под термином «сложная структурная единица» или ССЕ, позволяющая развивать новый аспект в исследовании нефтяных дисперсных систем (НДС).

Сложная структурная единица исследователями рассматривается как составляющая ассоциативных и

агрегативных флуктуаций, как основной компонент НДС, склонный к самопроизвольному образованию при определённых параметрах [14]. ССЕ в тяжелых нефтях являются постоянными только в дисперсионной среде определенного состава и в определенных условиях внешних факторов, оказывающих воздействие на НДС. Строение и свойства ССЕ обусловлены составом образующих её компонентов, таких как ядро и сольватная оболочка [15]. Распределение смолисто-асфальтеновых молекул и других гетеросодержащих соединений в сложных структурных единицах происходит от центра к периферии по уменьшению энергии межмолекулярных взаимодействий [16]. Основным отличием строения ССЕ от мицеллы является отсутствие строго выраженной поверхности границы раздела фаз между ядром и сольватной оболочкой, и сольватной оболочкой и дисперсионной средой. Различия в межмолекулярных взаимодействиях соединений высоковязких нефтей, отражаются на разной их способности к ассоциации [17]. При увеличении расстояния между ассоциативными флуктуациями осуществляются дальнедействующие межмолекулярные ван-дер-ваальсовы силы такие как ориентационные, индукционные и дисперсионные [18]. С разностью скоростей процессов образования и разрушения бронирующих слоев связана их толщина и обусловленная энергией взаимодействия с ядром ССЕ [19]. Так, в составе дисперсионной среды ароматические соединения практически не являются ассоциированными, поскольку возникающие ассоциативные флуктуации под действием ориентационного поля других молекул быстро распадаются. Однако такое поведение ароматических соединений меняется, если они оказываются в сильно алкановой или циклоалкановой среде [20,21]. Появление на границе раздела фаз между ароматическими флуктуациями и алифатическими соединениями поверхностно-активных веществ (ПАВ) способствует формированию «слоя имеющего энергетическое сродство как с ароматическими, так и с парафинафтеновыми соединениями.

Выявление отличительных количественных особенностей в составе и строении, реологическом поведении тяжелых нефтей, определении фазовой стабильности является важной и актуальной задачей решение которой способствует развитию эффективных методов нефтедобычи.

Цель работы – выявление отличительных закономерностей в строении и составе компонентов НДС высоковязких нефтей, определяющих их стабильность.

Материалы и методы

В настоящее время как в мировой практике, в Канаде, Венесуэле, так и в России на Ярегском, Ашальчинском месторождениях разрабатываются залежи тяжелых высоковязких нефтей из терригенных отложений. Из карбонатных залежей тяжелых нефтей следует отметить месторождение на Кубе (Бока де Харуко), где идет опытно-промышленная разработка с закачкой пара. С

карбонатными отложениями Татарстана связано значительно больше ресурсов высоковязких нефтей. Эффективным подходом в добычи тяжелых нефтей является использование в качестве вытесняющих агентов паров воды, растворителей и поверхностно-активных веществ, которые способны распределяться в нефтяной дисперсионной среде изменяя при этом её состав и реологические свойства. Основными объектами исследования были выбраны высоковязкие нефти Мордово-Кармальского и Ашальчинского месторождений Республики Татарстан (табл. 1). Продуктивными отложениями месторождений являются терригенные пласты девона, нижнего карбона и карбонатные отложения девона и среднего карбона.

Таблица 1 - Общие характеристики и состав нефтей

Table 1 - General characteristics and composition of oils

Показатели	Месторождение	
	Ашальчинское	Мордово-Кармальское
Плотность, при 25°С, г/см ³	0,972	0,961
Вязкость, мПа·с, в пласт. усл.	12000	3000
Состав, % масс.:		
- УВ	57,8	71,9
- смолы	36,9	23,3
- асфальтены	5,3	4,6
Возраст	P _{2uf}	P _{2uf}
Генотип	Б ²	А ²

На Ашальчинском месторождении применяется технология паро-гравитационного воздействия (SAGD), на Мордово-Кармальском месторождении нефть была добыта методом пароциклического воздействия на пласт с помощью горизонтальных скважин, на данный момент месторождение законсервировано на неопределенный срок в связи с убыточностью. Нефть Мордово-Кармальского месторождения (МК) относится к типу А² (эксп. № 1-3), нефть Ашальчинского месторождения (Аш) к типу Б² (эксп. № 4-6). Нефти отличаются высокими температурами начала кипения – 90 и 110 °С, соответственно, большим содержанием смолисто-асфальтеновых и полиароматических соединений.

Перед экспериментом готовилась насыпная модель пласта, в заданном количестве смешивались породослагающие минеральные соединения (табл. 2). Для модели терригенных отложений использовался кварцевый песок фр. 0,32-0,64 мкм. Для модели карбонатных отложений были выбраны кальцит (фр. 1,3-2,5 мкм) и доломит (фр. 0,2-10,5), учитывая повсеместное присутствие в породах глинистых минералов – каолин (фр. 0,3-3,5).

Экспериментальные исследования моделирующие различные условия извлечения тяжелых нефтей выполнялись на лабораторной установке, имитирующей модель нефтенасыщенного пласта, выполненный в виде полый трубы из нержавеющей стали, заключенной в термостатирующую рубашку (рис. 1).

Таблица 2 - Состав насыпной модели пласта

Table 2 - Composition of the bulk reservoir model

Эк сп., №	Состав насыпной модели пласта, % масс.			
	Кварцевый песок	Кальцит	Доломит	Каолин
1	-	99,4	-	0,6
2	98,8	-	-	1,2
3	-	80,9	18,8	0,3
4	99,1	-	-	0,9
5	-	92,5	6,4	1,1
6	98,6	-	-	1,4

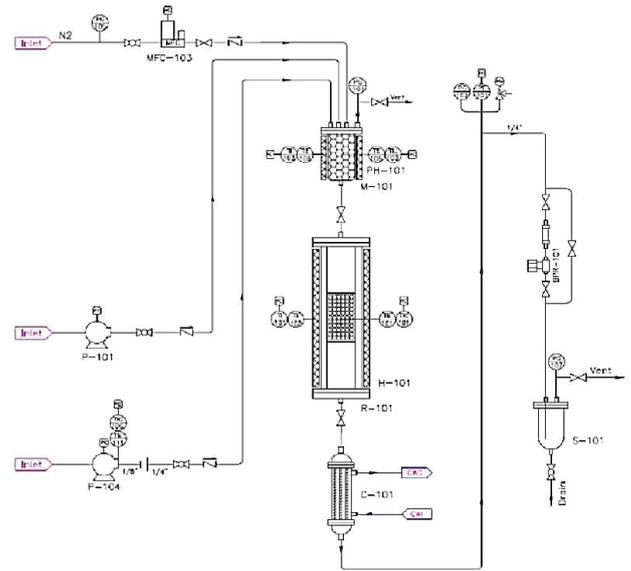


Рис. 1 – Лабораторная установка модели пласта: P-101 насос подачи дистиллированной воды в испаритель M-101, P-104 насос подачи в испаритель растворителя с ПАВ, R-101 модель пласта, C-101 теплообменник, BPR-101 регулятор обратного давления, S-101 сепаратор

Fig. 1 – Laboratory setup of the reservoir model: P-101 pump supplying distilled water to the M-101 evaporator, P-104 pump supplying surfactant solvent to the evaporator, R-101 reservoir model, C-101 heat exchanger, BPR-101 back pressure regulator, S-101 separator

Пористость минеральной смеси, моделирующей пласт определяли по разнице массы сухого и насыщенного (водой) образца, отнесённой к единице объёма. Проницаемость рассчитывается по формуле: $K_v = V\mu L / \tau S \Delta P$, где V – объем прошедшей через модель воды, см³; μ – вязкость воды, МПа·с; τ – время замера, сек.; L – длина модели, см; S – площадь поперечного сечения модели, см²; ΔP – перепад давления, атм. (табл. 3).

Температура в аппарате (M-101) где предварительно готовился вытесняющий агент составляла 180 °С. В модели пласта (R-101) температура составляла 150 °С. Насосами (P-101 и 104) в смеситель (M-101) подавалась дистиллированная вода и углеводородный растворитель, содержащий ПАВ (табл. 4). Извлекаемая тяжелая нефть вместе с водой, растворителем и ПАВ поступала в сепаратор (S-101).

Отделение воды проводили по методики «Bottle Test». Растворитель отгоняли с помощью колбы Вюрца с дефлегматором.

Таблица 3 - Характеристики модели пласта

Table 3 - Reservoir model characteristics

Эксп., №	Пористость, %	Нефте-насыщенность, % масс.	Проницаемость, мкм ²
1	28	8,3	0,17
2	32	9,0	0,02
3	29	10,3	0,06
4	29	8,3	0,66
5	31	9,0	0,06
6	30	11,7	0,23

Таблица 4 - Параметры вытеснения

Table 4 - Displacement parameters

Эксп., №	Состав вытесняющего агента, % об.			Расход воды / р-ль с ПАВ, мл/мин
	Вода	Р-ль	ПАВ	
1	57	29	9	0,8/0,6
2	76	17	2	1/0,3
3	58	28	9	0,8/0,6
4	77	19	-	1/0,3
5	58	29	9	0,7/0,5
6	77	12	7	1/0,3

Состав нефтей до и после экспериментов изучался по методике SARA-анализа. Определение количества асфальтенов (А) проводилось методом осаждения в 40-кратном избытком петролейного эфира (с температурами начала и конца кипения 40-70 °С). Разделение деасфальтизата на насыщенные и ароматические углеводороды (УВ) и смолы (С) (бензольные (Сб) и спирто-бензольные (Ссп-б)) проводилось методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с использованием силикагеля марки АСК. Фазовую устойчивость нефтей к осаждению смолисто-асфальтеновых веществ рассчитывали по формуле: $[A+C]/[УВ]$. Долю ядер (Яд) в составе ССЕ рассчитывали из соотношения A/CCE , а долю сольватной оболочки (Со) из C/CCE . Также из соотношений содержания спиртобензольных смол (Ссп-б) и бензольных смол (Сб) к содержанию смолисто-асфальтеновых веществ (А+С) определяли значения долей внутренней и внешней сольватных оболочек.

Структурно-групповой состав компонентов составляющих нефтяные дисперсные системы изучался методом ИК-спектроскопии по соответствующим характеристическим полосам поглощения: для алифатических фрагментов молекул 1380 и 1465 см⁻¹, метиленовых фрагментов 720 см⁻¹, ароматических фрагментов 1600 см⁻¹, 1030 см⁻¹ сульфоксидных групп и 1740 см⁻¹ карбоксильных групп. Спектры получали с помощью инфракрасного спектрофотометра Vector 22 (Bruker) в диапазоне длин волн 4000-400 см⁻¹ с характерным разрешением 4 см⁻¹.

Для сравнительного анализа рассчитывались спектральные показатели ароматичности Ar (D_{1600}/D_{720}) и алифатичности Al ($(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$).

По значениям показателей ароматичности и алифатичности рассчитывали коэффициенты сродства сольватной оболочки и дисперсионной среды $Ar_{УВ-С}$ ($ArC / Ar_{УВ} * 100$ %), $Al_{УВ-С}$ ($AlC / Ar_{УВ} * 100$ %), сольватной оболочки и ядра $Ar_{С-А}$ ($ArC / AlA * 100$ %), $Al_{С-А}$ ($AlC / AlA * 100$ %).

Реологическое поведение тяжелых нефтей проводилось на приборе «Реотест 2» при температурах от 10 до 80 °С с использованием коаксиально цилиндрических конструкций, при скоростях сдвига от 3 до 1312 с⁻¹.

Обсуждение результатов

В процессе моделирующим паротепловое вытеснение на поверхности породообразующих минералов в составе вытесняемой нефти парообразной смесью воды и растворителя происходит перераспределение между извлекаемыми и адсорбированными углеводородами (табл. 5). По сравнению с исходной нефтью Мордово-Кармальского месторождения, в составе вытесненной нефти преобладают насыщенные и ароматические углеводороды (УВ). В составе вытесненной нефти Ашальчинского месторождения больше в 1,5 раза углеводородов, выше содержание бензольных и спиртобензольных смол, асфальтенов. В составе вытесненных нефтей из минеральных смесей, моделирующих карбонатные отложения (эксп. 3) содержание спиртобензольных смол и асфальтенов снижается, что говорит о неполном их извлечении, можно полагать о их адсорбционной склонности к кальциту, доломиту и каолину. Использование углеводородного растворителя, содержащего незначительное количество ПАВ, значительно уменьшает соотношение смолисто-асфальтеновых соединений и насыщенных и ароматических углеводородов (УВ) в вытесненной тяжелой нефти.

Таблица 5 - Параметры вытеснения

Table 5 - Displacement parameters

Эксп., №	УВ	Смолы		А	А+С/УВ
		Сб	Ссп-б		
1	72,0	6,8	16,0	5,2	0,38
2	74,6	3,9	12,7	8,8	0,34
3	76,6	5,3	12,4	5,7	0,30
4	62,1	18,3	12,1	7,5	0,61
5	65,4	18,9	9,9	5,8	0,53
6	64,3	20,7	9,7	5,3	0,55

Данные анализа ИК-спектров УВ, смол и асфальтенов исследуемых нефтей после вытеснения показали как общие особенности в их структурно-групповом составе, так и отличия (рис. 2). Нефти после вытеснения отличаются меньшей долей ароматичности, и большей алифатичностью. Наиболее заметные изменения в сторону снижения ароматичности характерно для экспериментов с увеличением количества ПАВ в вытесняющем агенте. Паротепловое воздействие в присутствии растворителя ведет к изменениям в строении дисперсной системы вытесненной нефти (рис. 3 и 4).

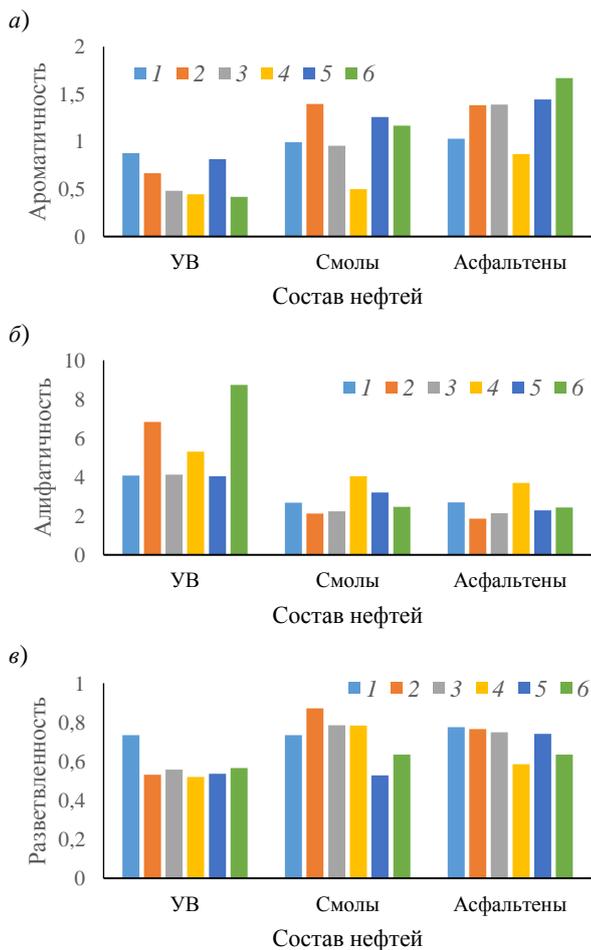


Рис. 2 – ИК-спектральные показатели: а) ароматичность (*Ar*); б) алифатичность (*Al*); в) разветвленность (*P*)

Fig. 2 – IR spectral indices: a) aromaticity (*Ar*); b) aliphaticity (*Al*); c) branching (*P*)

Добавление углеводородного растворителя при паротепловом воздействии на модель пласта приводит к увеличению в извлекаемой тяжелой нефти количества дисперсионной среды, и снижению содержания ССЕ. Вместе с этим в составе ССЕ увеличивается количество ядра и уменьшается содержание бронирующего слоя, представленного в виде сольватной оболочки. После воздействия водяного пара с углеводородным растворителем, в вытесненной нефти снижается содержание ССЕ, в первую очередь, за счёт уменьшения количества сольватной оболочки. При включении в состав растворителя ПАВ значительных отличий в строении нефтяной дисперсной системы и сложной структурной единицы не происходит, и только в эксперименте проведенным с большим количеством растворителя с высоким содержанием ПАВ, увеличивается количество дисперсионной среды и уменьшается доля структурных единиц – ССЕ.

В проведенных экспериментах с участием углеводородного растворителя и ПАВ повышается доля дисперсионной среды при одновременном снижении количества структурной единицы ССЕ (рис. 3). Таким образом, содержание ПАВ в составе вытесняющего агента приводит к снижению

физической прочности образованных ассоциативных комбинаций из высокомолекулярных углеводородов нефти и наибольшей их деструкции. Дальнейшее увеличение содержания углеводородного растворителя с ПАВ в составе вытесняющего агента при паротепловом воздействии ведёт к большему проявлению наблюдающегося эффекта, отражающего изменения происходящие в дисперсной системе извлекаемой нефти. Стоит отметить увеличение содержания парафиновых фрагментов в молекулах смол, а также снижение разветвленности в алифатических структурах. В целом алифатичность в нефтяных дисперсных системах снижается в последовательности: насыщенные и ароматические углеводорода, смолы бензолные и спирто-бензолные, асфальтены.

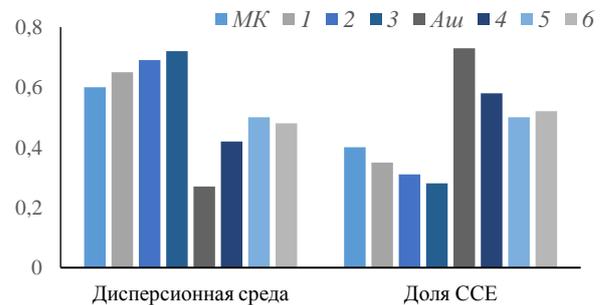


Рис. 3 – Состав нефтяной дисперсной системы

Fig. 3 – Composition of the oil dispersed system

В дисперсной системе извлекаемых тяжелых нефтей наиболее близки по составу и строению фрагменты ядра и бронирующего слоя (рис. 5). Степень химического сродства бронирующего слоя и дисперсионной среды – наименьшая. Степень относительного сродства фрагментов нефтяной дисперсной системы увеличивается в последовательности $Al_{ув-с} < Al_{с-а}$. В извлеченной тяжелой нефти с помощью паротеплового воздействия во втором эксперименте наиболее близкими по строению являются фрагменты ядра и бронирующего слоя. Степень химического сродства внешней сольватной оболочки бронирующего слоя сложной структурной единицы и дисперсионной среды извлеченной тяжелой нефти приблизительно одинакова. При введении в состав вытесняющего агента углеводородного растворителя в извлекаемой тяжелой нефти увеличивается относительное сродство алифатичности дисперсионной среды и бронирующего слоя структурной единицы ССЕ. Однако в структурной единице ССЕ снижается химическое сродство алифатических фрагментов внутренней сольватной оболочки бронирующего слоя и ядра ($Al_{с-а}$). За исключением экспериментов, в которых в составе вытесняющего агента присутствует ПАВ – степень относительного сродства дисперсионной среды и бронирующего слоя ($Al_{ув-с}$, $Ar_{ув-с}$) существенно меньше, а внешней сольватной оболочки и ядра ($Al_{с-а}$, $Ar_{с-а}$) выше, чем в исходных нативных нефтях. Чем выше степень

химического сродства компонентов бронирующего слоя, тем больше его толщина. Смолы во внешней сольватной оболочке бронирующего слоя (Ссп-б) обладают малыми силами ММВ по отношению к асфальтенам образующим ядро структурной единицы ССЕ в целом. Наименьшей степенью химического сродства внешней сольватной оболочки бронирующего слоя и ядра (Ал_{С-А}, Ар_{С-А}) обладает система НДС тяжелой нефти, претерпевшей ПТВ с растворителем без ПАВ.

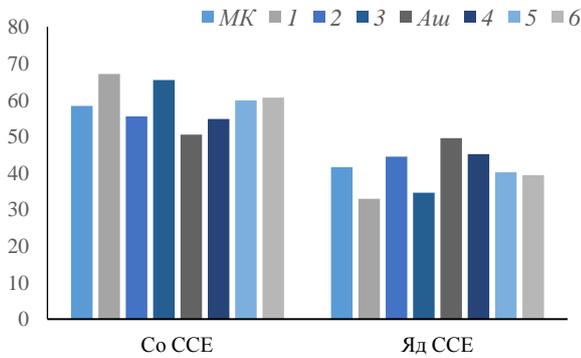


Рис. 4 – Состав сложной структурной единицы

Fig. 4 – Composition of a complex structural unit

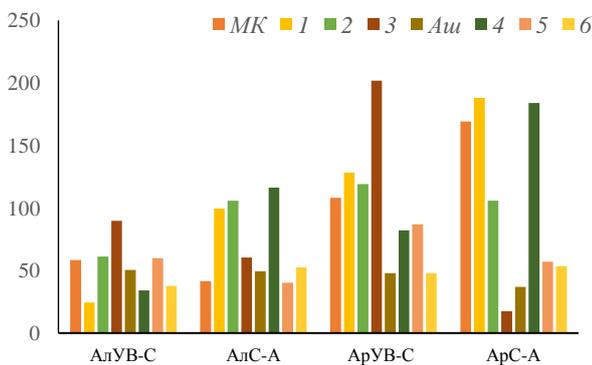


Рис. 5

Fig. 5

Отличительной особенностью тяжелых нефтей, представляющих собой высокоструктурированные объекты, обладающие низкой подвижностью, является более высокая степень химического сродства молекул, образующих внешнюю сольватную оболочку бронирующего слоя и соединений, образующих дисперсионную среду (Ар_{УВ-С}, Ал_{УВ-С}). Дисперсионная среда в наибольшей степени участвует в образовании дисперсной системы, что приводит к уменьшению степени дисперсности и снижению её подвижности (рис. 6). При температуре 50 °С основная часть физических ассоциатов в нефтях разрушается, это приводит к уменьшению вязкости. Имеющиеся различия в характере изменения динамической вязкости объяснены различиями в составе и строении их нефтяных дисперсных систем, что предопределяется несколько различным механизмом структурирования

этих систем. В составе сложной структурной единицы нефти обладающие низкой вязкостью характеризуются большей долей ядра и меньшей сольватной оболочкой.

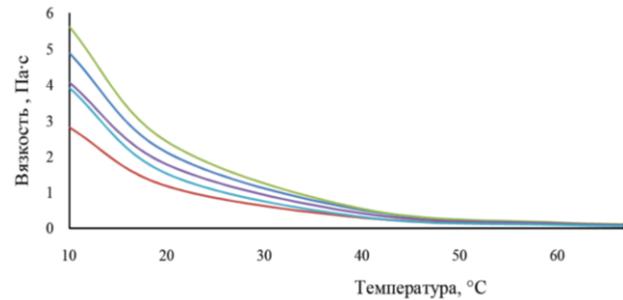


Рис. 6

Fig. 6

Снижение количества углеводородного растворителя в составе вытесняющего агента приводит к увеличению толщины бронирующего слоя и упрочнению структуры сольватных оболочек, что отражается в меньшей степени на реологических кривых. Причина наблюдаемого эффекта заключается в перестроении дисперсной системы вытесненной тяжелой нефти из структурированного вида, имеющего определенный набор единиц, в разрушенное состояние, где высокая подвижность обусловлена меньшими по размерам структурными единицами.

Варьирование растворяющей функции дисперсионной среды и взаимодействиями внутри надмолекулярной структуры ССЕ сопровождается двумя противоположно протекающими процессами: увеличением степени дисперсности, ведущее к росту толщины бронирующего слоя и силы взаимодействия дисперсионной среды с внешней сольватной оболочкой бронирующего слоя с уменьшением количества последнего. Разность скоростей процессов образования и разрушения бронирующих слоев определяет их толщину при влиянии углеводородного растворителя и во многом зависит от взаимодействия внутренней сольватной оболочки бронирующего слоя с поверхностью ядра структурной единицы ССЕ. Повышение за счет использования углеводородного растворителя растворяющей способности вытесняющего агента приводит к росту бронирующего слоя и одновременному уменьшению размеров ядра ССЕ, дисперсная система отличается максимальной устойчивостью к инверсии. С увеличением растворяющей способности вытесняющего агента толщина бронирующего слоя уменьшается, за счет чего повышается движущая сила инверсии вытесняемой нефти.

Заключение

Получены новые данные о явлениях и закономерностях, происходящих при использовании технологий добычи тяжелых нефтей с помощью пара, растворителей и поверхностно-активных веществ, в том числе о составе асфальтосмолистых структур, образующихся в нефтewмещающей породе в зависимости от состава высоковязких нефтей и

условий нефтеизвлечения. Показана взаимосвязь молекулярной подвижности дисперсионной среды и вязкости нефти. Показано, что не все асфальтены способны служить основой дисперсной фазы, а лишь те из них в ком присутствует в значительной степени карбонизированная часть, в то время как высоко конденсированная ароматическая часть наряду со смолами способствует образованию сольватной оболочки, изолирующей от растворителя в дисперсионной среде.

Результаты проведённых исследований открывают новые возможности для повышения эффективности извлечения высоковязких нефтей с помощью паротеплового воздействия.

Литература

1. С. М. Петров, Нефтепромысловая химия 193-195 (2022).
2. S. M. Petrov et al., Processes, 9, 2, 256 (2021).
3. Р. Х. Муслимов и др., Всероссийский экономический журнал ЭКО 1 (451), 35-40 (2012).
4. А. И. Хамидуллина и др., Вестник Казанского технологического университета 18, 9, 124-128 (2015).
5. И. М. Абдрафикова и др., Экспозиция Нефть Газ 5 (30), 27-33 (2013).
6. Г. П. Каюкова и др., Вестник Казанского технологического университета 17, 21, 318-323 (2014).
7. Д. А. Халикова, С. М. Петров, Н. Ю. Башкирцева, Вестник Казанского технологического университета 16, 3, 217-221 (2013).
8. I. N. Zaidullin et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 54, 550-556 (2018).
9. A. I. Lakhova et al., Processes 9, 3, 553 (2021).
10. I. N. Zaidullin et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 53, 470-479 (2017).
11. A. I. Lakhova et al. Journal of Petroleum Science and Engineering 153, 385-390 (2017).
12. S. M. Petrov et al. Chemistry and Technology of Fuels and Oils 52, 619-625 (2016).
13. A. V. Vakhin et al. Processes, 9, 1, 158 (2021).
14. S. M. Petrov et al., Processes 9, 11, 1893 (2021).
15. E. G. Moiseeva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 57, 746-752 (2021).
16. S. M. Petrov et al., Petroleum Chemistry 56, 21-26 (2016).
17. S. M. Petrov et al., Journal of Petroleum Science and Engineering 159, 497-505 (2017).
18. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 2, 297-301 (2022).
19. R. Z. Safieva, V. D. Mishin, Petroleum Chemistry 61, 5, 539-554 (2021).
20. А. И. Лахова, С. М. Петров, Химия и технология топлив и масел 2, 27-30 (2022).
21. E. E. Barskaya et al., Petroleum Chemistry 63, 1, 128-137 (2023).

References

1. S. M. Petrov, Oilfield chemistry 193-195 (2022).
2. S. M. Petrov et al., Processes, 9, 2, 256 (2021).
3. R. Kh. Muslimov et al., All-Russian Economic Journal ECO 1 (451), 35-40 (2012).
4. A. I. Khamidullina et al., Herald of Technological University 18, 9, 124-128 (2015).
5. I. M. Abdrafikova et al., Exposition Oil Gas 5 (30), 27-33 (2013).
6. G. P. Kayukova et al., Herald of Kazan Technological University 17, 21, 318-323 (2014).
7. D. A. Khalikova, S. M. Petrov, N. Yu. Bashkirtseva, Herald of Kazan Technological University 16, 3, 217-221 (2013).
8. I. N. Zaidullin et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 54, 550-556 (2018).
9. A. I. Lakhova et al., Processes 9, 3, 553 (2021).
10. I. N. Zaidullin et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 53, 470-479 (2017).
11. A. I. Lakhova et al. Journal of Petroleum Science and Engineering 153, 385-390 (2017).
12. S. M. Petrov et al. Chemistry and Technology of Fuels and Oils 52, 619-625 (2016).
13. A. V. Vakhin et al. Processes, 9, 1, 158 (2021).
14. S. M. Petrov et al., Processes 9, 11, 1893 (2021).
15. E. G. Moiseeva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 57, 746-752 (2021).
16. S. M. Petrov et al., Petroleum Chemistry 56, 21-26 (2016).
17. S. M. Petrov et al., Journal of Petroleum Science and Engineering 159, 497-505 (2017).
18. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 2, 297-301 (2022).
19. R. Z. Safieva, V. D. Mishin, Petroleum Chemistry 61, 5, 539-554 (2021).
20. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and technology of fuels and oils 2, 27-30 (2022).
21. E. E. Barskaya et al., Petroleum Chemistry 63, 1, 128-137 (2023).

© **М. Ю. Антонова** – студент кафедры Химической технологии переработки нефти и газа (ХТПНГ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, 22b.antonovamu@fnnh.ru; **Р. И. Гаффанова** – аспирант кафедры ХТПНГ, КНИТУ; **А. Р. Давлетшин** – д.т.н., доцент, профессор базовой кафедры Технология нефти и газа, Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет, Уфа, Россия, davletshinar@list.ru, **Р. Г. Теляшев** – к.т.н., генеральный директор ООО «Энерджи энд Инжиниринг», Москва, Россия, telrau@mail.ru, **Н. В. Лыжина** – к.э.н., доцент кафедры ХТПНГ, КНИТУ.

© **M. Yu. Antonova** – Student of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing (ChTOGP), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, 22b.antonovamu@fnnh.ru; **R. I. Gaffanova** – PhD-student of the ChTOGP department, KNRTU; **A. R. Davletshin** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Docent, Professor of the Basic Department of Oil and Gas Technology, Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia, davletshinar@list.ru, **R.G. Telyashev** – PhD (Technical Sci.), General Director of Energy and Engineering LLC, Moscow, Russia, telrau@mail.ru, **N.V. Lyzhina** – PhD (Economic Sci.), Associate Professor of the ChTOGP department, KNRTU.

Н. С. Ержанова, Р. И. Кузьмина

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБОНАТНОГО БУРОВОГО ШЛАМА

Ключевые слова: буровой шлам, метод Z-masterplot, кинетика, кинетическая модель, конверсия.

В данной статье для определения кинетической модели процесса пиролиза сложного сырья карбонатного бурового шлама (КБШ) на нефтяной основе используется метод Z-masterplot. Z-masterplot – это международный инструмент, широко применяемый в кинетическом анализе для изучения сложного явления, независимо от того, что непрерывно протекают реакции термического разложения карбонатного бурового шлама на основе нефти. Этот метод позволяет визуализировать кинетические данные в специальных координатах, что позволяет определить порядок состояния, потребление энергии и другие важные параметры. Кинетические модели – это математические уравнения, описывающие скорость химического режима в зависимости от содержания реагентов, температуры и других факторов. Выбор модели позволяет определить лимитирующие стадии и промежуточные соединения процесса. Так же оптимизировать процесс, изменить условия реакции для достижения большей скорости или селективности, позволяют прогнозировать протекание реакция при соблюдении условий. Наиболее подходящую модель можно получить сравнив результаты предполагаемой кинетической модели с экспериментальными данными. Установлено, что высокая скорость нагревания помогает предсказать математическую модель, но не может быть описана единой моделью реакции. Так же определен процесс трансформации модели пиролиза КБШ при различных скоростях нагрева. Установлено, что процесс пиролиза КБШ очень сложен при более низких скоростях нагрева. Исследование кинетики пиролиза бурового шлама направлено на оптимизацию процесса термохимической конверсии отходов бурения с целью повышения выхода жидких углеводородов и минимизации образования нежелательных продуктов.

N. S. Erzhanova, R. I. Kuz'mina

STUDY OF KINETIC REGULARITIES OF THERMAL DECOMPOSITION OF CARBONATE DRILL CUTTINGS

Key words: drill cuttings, Z-masterplot method, kinetics, kinetic model, conversion.

In this article, the Z-masterplot method is used to determine the kinetic model of the pyrolysis process of complex raw materials of carbonate drill cuttings (CDC) on an oil basis. Z-masterplot is an international tool widely used in kinetic analysis to study a complex phenomenon, regardless of the fact that thermal decomposition reactions of carbonate oil-based drilling mud are continuously occurring. This method allows you to visualize kinetic data in special coordinates, which allows you to determine the order of state, energy consumption and other important parameters. Kinetic models are mathematical equations describing the rate of a chemical regime depending on the content of reagents, temperature and other factors. The choice of the model allows you to determine the limiting stages and intermediate connections of the process. It is also possible to optimize the process, change the reaction conditions to achieve greater speed or selectivity, and predict the course of the reaction under the conditions. The most suitable model can be obtained by comparing the results of the proposed kinetic model with experimental data. It has been found that the high heating rate helps to predict the mathematical model, but cannot be described by a single reaction model. The process of transformation of the CDC pyrolysis model at different heating rates is also determined. It has been established that the process of pyrolysis of CDC is very complicated at lower heating rates. The study of the kinetics of pyrolysis of drilling sludge is aimed at optimizing the process of thermochemical conversion of drilling waste in order to increase the yield of liquid hydrocarbons and minimize the formation of undesirable products.

Введение

Разнообразие кинетических моделей, применимых при различных скоростях конверсии и нагрева, свидетельствует о высокой степени сложности процесса пиролиза карбонатного бурового шлама. Этот факт указывает на то, что разложение шлама представляет собой совокупность множества параллельных и последовательных реакций, которые могут существенно изменяться в зависимости от внешних условий. Такая сложность обусловлена неоднородностью состава шлама, присутствием различных функциональных групп в органической матрице и влиянием минеральной составляющей на процесс терморазложения [1].

Изменение скоростей конверсии и нагрева приводит к существенной трансформации

кинетической модели пиролиза карбонатного бурового шлама. Это явление обусловлено тем, что скорость нагрева определяет интенсивность теплопередачи и массообмена в системе, что, в свою очередь, влияет на активацию различных реакционных центров [2, 3]. Кроме того, скорость конверсии отражает степень превращения исходного материала и, следовательно, состав реакционной смеси на каждом этапе процесса. Таким образом, кинетические модели, адекватные при одной скорости нагрева, могут быть неприменимы при другой [4, 5].

Протекающие реакции пиролиза карбонатного бурового шлама обусловлена не только внешними условиями, но и его гетерогенным составом [6]. Наличие различных органических соединений, минеральных примесей и карбонатных компонентов

приводит к тому, что процесс разложения протекает по множественным параллельным и последовательным путями. При этом каждый компонент шлама может иметь свою собственную кинетику разложения, что значительно усложняет описание процесса в целом [7, 8].

Метод Z-masterplot можно использовать для прогнозирования математической модели разложения сложного сырья, а наиболее подходящую модель можно получить путем сравнения предполагаемой кинетической модели с экспериментальными данными [9].

Методы исследования

Константа скорости реакции (k) согласно уравнению Аррениуса определяется как,

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, мин⁻¹, E – энергия активации реакции, Дж/моль, R – молярная

газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К), T – термодинамическая температура, К.

Полиномиальные скорости реакций (dα/dt) твердых топлив при пиролизе можно определить следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

где k – константа скорости реакции, T – абсолютная температура, f(α) – функция механизма реакции, α – скорость конверсии.

Объединив уравнения 1 и 2, мы получаем, что уравнение скорости реакции можно записать в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E/RT} \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

В термогравиметрическом анализе значение константы скорости нагрева можно выразить как

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

Функциональная форма f(α), представляющие различные кинетические модели, показаны в таблице 1 [10, 11].

Таблица 1 – Различные кинетические модели кинетики твердого тела

Table 1 – Different kinetic models of solid state kinetics

Модель реакции	код	f(α)	Модель реакции	код	f(α)	
Диффузионные модели						
одномерная диффузия	-	(2α) ⁻¹	закон силы	P2/3		
двумерная диффузия (модель Валенси)	-	[-ln(1-α)] ⁻¹		P2	2α ^{1/2}	
трехмерная диффузия (модель Джандера)	-	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^{-1}$		P3	3α ^{2/3}	
трехмерная диффузия (модель Джинстлинга)	-	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^{-1}$		P4	4α ^{3/4}	
Сигмоидальные уравнения скорости						
Праут – Томкинс	F1	α(1-α)	Аврами-Ерофеев	A1	$\frac{3}{2}(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$	
Геометрические модели сжатия						
сжимающийся цилиндр	F2	2(1-α) ^{1/2}		A2	2(1-α)[-ln(1-α)] ^{1/2}	
Модели нуклеации или роста						
случайное зарождение	F3	2(1-α) ^{2/3}	A3	3(1-α)[-ln(1-α)] ^{2/3}		
Порядковые модели						
			первый порядок	R1	(1-α)	
			второй порядок	R2	(1-α) ²	
			третий порядок	R3	(1-α) ³	
			полуторный порядок	R6	(1-α) ^{3/2}	

Чтобы легко и быстро проанализировать кинетику реакции термического разложения веществ в составе КБШ на основе данных, Криадо разработал простой графический метод (Z-основной график), который можно описать уравнением 5. Метод основан на преобразовании интегрального кинетического уравнения в линейную форму. Для различных кинетических моделей, таких как нулевого, первого, второго порядка, получаются уравнения прямых с разными угловыми коэффициентами. Построив график в координатах Z-

f(t), где Z – определенная функция степени превращения α, и t – время, можно определить, какая модель лучше всего описывает экспериментальные данные. Прямая линия, наиболее точно аппроксимирующая экспериментальные точки, соответствует выбранной кинетической модели. Результаты были предсказаны путем сравнения графика Z-master экспериментальных значений с теоретическим графиком [12, 13].

$$\frac{z_a}{z_{0,5}} = \frac{f(\alpha) \cdot g(\alpha)}{f(0,5) \cdot g(0,5)} = \left(\frac{T_a}{T_{0,5}}\right)^2 \cdot \left[\frac{(da/dT)_a}{(da/dT)_{0,5}}\right] \quad (5)$$

Путем сравнения теоретической и экспериментальной кривых была выбрана наиболее подходящая теоретическая кривая [14].

Z-masterplot – это мощный графический метод, широко применяемый в кинетике гетерогенных процессов, включая пиролиз. Он позволяет визуально определить кинетический порядок реакции и активизационный барьер, не прибегая к сложным математическим вычислениям.

Методологическими особенностями данного метода являются универсальность, визуализация и простота.

Метод Z-основного графика может предоставить подходящую модель для многофазных реакций, позволяя быстро выбрать одну кинетическую модель уменьшая нагрузку на кинетический анализ [15].

Таблица 2 – Реакции термического разложения основных компонентов КБШ при пиролизе 500 °С

Table 2 – Thermal decomposition reactions of the main components of carbonate drill cuttings (CDC) at the 500 °C pyrolysis

№	Компонент	Концентрация, С, мг/кг	Реакция разложения
1	Кальцит (CaCO_3)	471000	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_{2(r)}$
2	Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	100	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}_{(тв)} + \text{SO}_{3(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$
3	Магнетит (MgCO_3)	100	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_{2(r)}$
4	Барит (BaSO_4)	129000	$\text{BaSO}_{4(тв)} \rightarrow \text{BaO} + \text{SO}_{3(r)}$
5	Альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$)	110600	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2$
6	Кварц (SiO_2)	76500	$\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$
7	Ангидрит (CaSO_4)	67300	-
8	Оксиды и гидроксиды железа	14700	$4\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + \text{O}_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$
9	Лейкоксен ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$)	1800	$\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2$
10	Оксиды и гидроксиды марганца	1000	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$
11	Слюдоисто-глинистые материалы	28600	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (метакаолинит) $\rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муллит) + SiO_2 (силлиманит) $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (монтмориллонит) $\rightarrow [\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ (метамонтмориллонит) + $n\text{H}_2\text{O}$

Анализируя реакции в таблице 2, нужно отметить что ангидрит плавится при температуре около 1450 °С, а при температурах выше 1200 °С может переходить в другие кристаллические модификации, например, в кубическую. При температуре около 500 °С кварц может переходить из одной кристаллической модификации в другую (например, из α -кварца в β -кварц). Этот процесс называется инверсией кварца и не сопровождается изменением химического состава.

Изучив основные реакции процесса, на основе Z-мастер-диаграммы Криадо [16, 17] предсказывается кинетическая модель пиролиза КБШ. На рисунке 1 показана зависимость экспериментальной кривой от конверсии при различных скоростях нагрева. Видно, что экспериментальная кривая постоянно меняется в зависимости от скорости конверсии, и каждая скорость конверсии соответствует различной кинетической модели.

Результаты и обсуждения

Компонент минерального масла в КБШ представляет собой смесь, содержащую углеводороды (0,07 % масс.), такие как алканы, ПАВ, мономеры, бифенильные соединения и присадки. После бурения из-за воздействия высокотемпературной среды и внесения примесей состав отходов КБШ усложняется. Поэтому точно описать процесс пиролиза КБШ очень сложно. Была раскрыта специфика разложения исследуемого шлама и приведены соответствующие реакции разложения основных химических соединений, входящих в его состав (таблица 2).

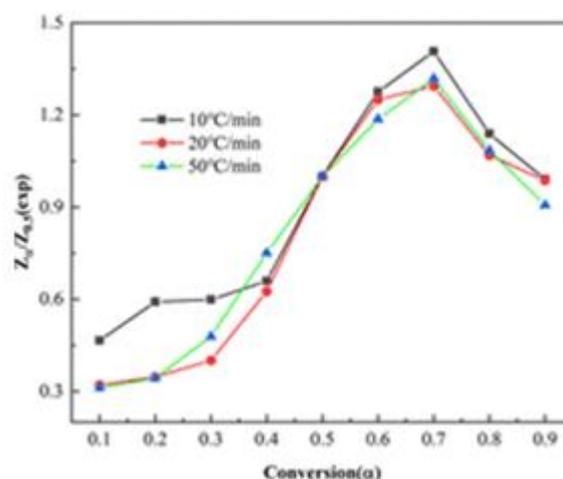


Рис. 1 – Z-мастер-график экспериментов при различных скоростях нагрева

Fig. 1 – Z-master plot of experiments at different heating rates

Рисунок 2 представляет собой диаграмму Z-master при 10 °С/мин; коэффициент конверсии 0,1-0,2 изменился с модели R3 на модель R6, 0,2-0,4 изменился с модели R6 на модель P4, 0,4-0,7 изменился с модели F1, 0,7-0,8 изменился с модели F1 на модель F3 и 0,8-0,9 следовали модели F3.

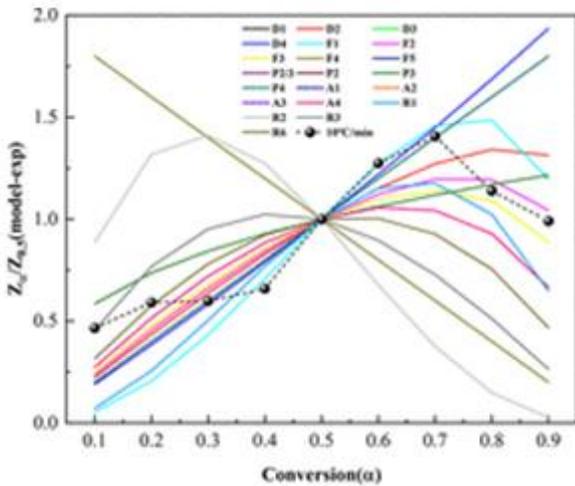


Рис. 2 – Z-мастер-график при 10 °С/мин
Fig. 2 – Z-master plot at 10 °C/min

Рисунок 3 представляет собой диаграмму Z-master при 20 °С/мин; коэффициент конверсии 0,1-0,3 изменился с модели R6 на модель F1, 0,3-0,6 – с моделью F1, 0,6-0,7 – с моделью D2, 0,7-0,8 – с модели D2 на модель F3 и 0,8-0,9 следовал модели F3.

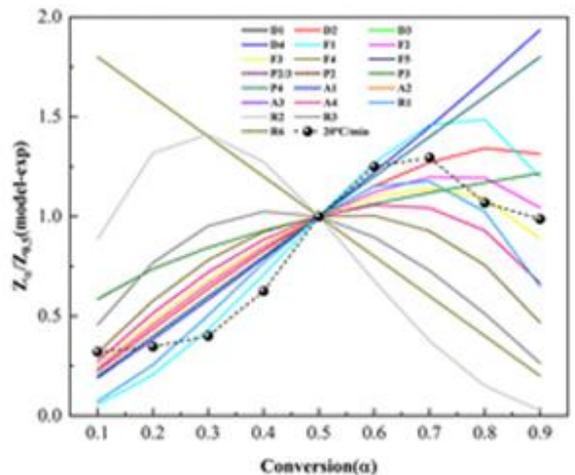


Рис. 3 – Z-мастер график при 20 °С/мин
Fig. 3 – Z-master plot at 20 °C/min

Рисунок 4 представляет собой диаграмму Z-master при 50 °С/мин; коэффициент конверсии 0,1-0,2 изменился от модели R6 к модели R1, 0,2-0,5 – от модели R1, 0,5-0,6 – от модели P4, 0,6-0,7 – от модели D2, 0,7-0,8 – от модели D2 к модели модель F3, а 0,8-0,9 – модель F3.

В таблице 3 показан процесс трансформации модели пиролиза КБШ при различных скоростях нагрева. Процессы, происходящие при взаимодействии компонентов КБШ при низких скоростях нагревания, носят крайне сложный

характер. С целью упростить анализ и выявить основные закономерности взаимодействия компонентов КБШ при нагреве, выбраны более высокие скорости нагревания. Это позволяет минимизировать влияние побочных реакций и сосредоточиться на изучении ключевых стадий процесса. Именно поэтому для упрощения моделирования и прогнозирования преобразований в твердом теле были выбраны более высокие скорости нагревания.

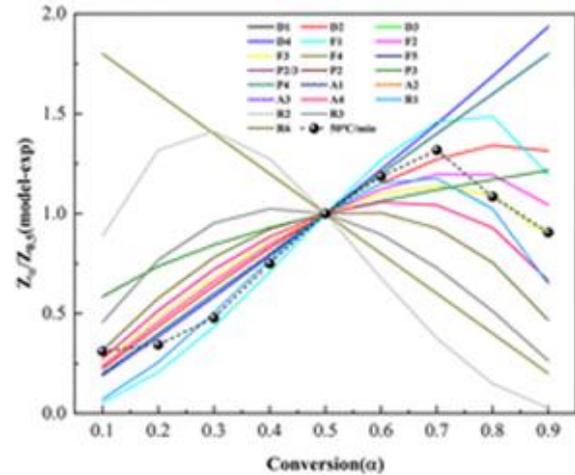


Рис. 4 – Z-мастер-график при 50 °С/мин
Fig. 4 – Z-master plot at 50 °C/min

Таблица 3 – Переход модели пиролиза при различных скоростях нагрева
Table 3 – Pyrolysis model transition at different heating rates

Конверсия	Скорость нагрева (°С/мин)		
	10	20	30
0,1-0,2	R3-R6	R6-F1	R6-R1
0,2-0,3	R6-P4	R6-F1	R1
0,3-0,4	R6-P4	F1	R1
0,4-0,5	F1	F1	R1
0,5-0,6	F1	F1	P4
0,6-0,7	F1	D2	D2

Заключение

Проведенное исследование кинетики пиролиза бурового шлама показало, что процесс термического разложения этого материала является сложным и многостадийным. Степень превращения исходного сырья (конверсия) существенно влияет на характер протекающих реакций. Для описания кинетики процесса были использованы различные математические модели, включая модели первого и второго порядков, а также более сложные эмпирические модели.

Изменение условий проведения эксперимента приводит к изменению физико-химических процессов, протекающих при пиролизе, что отражается на кинетических характеристиках. Это связано с тем, что в процессе пиролиза КБШ происходит образование различных промежуточных

и конечных продуктов, причем их соотношение зависит от условий проведения процесса.

Полученные данные позволяют оптимизировать технологические параметры пиролиза бурового шлама, такие как температура, скорость нагревания и время выдержки. Это, в свою очередь, способствует повышению эффективности использования сырья и снижению негативного воздействия на окружающую среду. Таким образом, проведенное исследование является важным шагом к разработке экологически чистых технологий переработки отходов бурения

Литература

1. D. Chen, X. Zhuang, Z. Gan, *Chemical Engineering*, **437**, 135–253 (2022).
2. Y. Hu, Y. Xia, F. Di Maio, *Hazardous Materials*, **389**, 122–145 (2020).
3. A. Saddawit [et al.], *Energy Fuels*, **24**, 2, 1274–1282 (2010).
4. Sangcheol Shin, Soo Ik Im, Nam Sun Nho, Ki Bong Lee, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **126**, 933–941 (2016).
5. M. G. Sobamowo [et al.], *Am. J. Biomass and Bioenergy*, **5**, 1, 1–23 (2016).
6. M. Becidan [et al.], *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2428–2437 (2007).
7. Н. С. Ержанова, Р. И. Кузьмина, З. Х. Кунашева, *Вестник КНИТУ*, **24**, 6, 64–68 (2021).
8. В. Е. Копылов, О. Н. Буренина, *Вестник ВСГУТУ*, **1**, 72, 44–49 (2019).
9. Р. И. Кузьмина, Н. С. Ержанова, З. Х. Кунашева, *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология.*, **20**, 3, 300–307 (2020).
10. Л. В. Рудакова, Е. А. Пичугин, М. В. Зильберман, Е. В. Зырянова, *Экология и промышленность России*, **23**, 10, 29–33 (2019).
11. O. G. Larina, S. N. Ovcharov, A. Yu. Kalinichenko, *Наука. Инновации. Технологии.*, **3**, 204–208 (2018).
12. H. Liu, J. Li, M. Zhao, *Chemosphere*, **235**, 1083–1097 (2019).
13. D. S. Pandey, *Energy and Nutrient Recovery. Sustainability.*, **11**, 25–33 (2019).
14. C. Zou, Q. Zhao, L. Cong, *Tianranqi Gongye*, **41**, P.1–14 (2021).
15. Е. И. Бахонина, *Башкирский химический журнал*, **1**, 3, 24–29 (2015).
16. В. С. Владимиров, Д. С. Корсун, И. А. Карпукхин, *Экология производства*, **2**, 8, 4–10 (2007).
17. S. Adhikari, S. Fernando *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3, 874–882 (2006).

References

1. D. Chen, X. Zhuang, Z. Gan, *Chemical Engineering*, **437**, 135–253 (2022).
2. Y. Hu, Y. Xia, F. Di Maio, *Hazardous Materials*, **389**, 122–145 (2020).
3. A. Saddawit [et al.], *Energy Fuels*, **24**, 2, 1274–1282 (2010).
4. Sangcheol Shin, Soo Ik Im, Nam Sun Nho, Ki Bong Lee, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **126**, 933–941 (2016).
5. M. G. Sobamowo [et al.], *Am. J. Biomass and Bioenergy*, **5**, 1, 1–23 (2016).
6. M. Becidan [et al.], *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2428–2437 (2007).
7. N. S. Erzhanova, R. I. Kuzmina, Z. H. Kunasheva, *Bulletin of KNITU*, **24**, 6, 64–68 (2021).
8. V. E. Kopylov, O. N. Burenina, *Vestnik VSGUTU*, **1**, 72, 44–49 (2019).
9. R. I. Kuzmina, N. S. Erzhanova, Z. H. Kunasheva, *Izvestiya Saratovogo universitet. New series. Series: Chemistry. Biology. Ecology.*, **20**, 3, 300–307 (2020).
10. L. V. Rudakova, E. A. Pichugin, M. V. Zilberman, E. V. Zyryanova, *Ecology and industry of russia*, **23**, 10, 29–33 (2019).
11. O. G. Larina, S. N. Ovcharov, A. Yu. Kalinichenko, *Science. Innovations. Tekhnologii.*, **3**, 204–208 (2018).
12. H. Liu, J. Li, M. Zhao, *Chemosphere*, **235**, 1083–1097 (2019).
13. D. S. Pandey, *Energy and Nutrient Recovery. Sustainability.*, **11**, 25–33 (2019).
14. C. Zou, Q. Zhao, L. Cong, *Tianranqi Gongye*, **41**, P.1–14 (2021).
15. E. I. Bakhonina, *Bashkir Chemical Journal*, **1**, 3, 24–29 (2015).
16. B. C. Vladimirov, D. S. Korsun, I. A. Karpukhin, *Ecology of Production*, **2**, 8, 4–10 (2007).
17. S. Adhikari, S. Fernando *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3, 874–882 (2006).

© **Н. С. Ержанова** – аспирант 4-го курса, Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского (СНИГУ им. Н.Г. Чернышевского), Саратов, Россия, nurgul.yerzhanova@mail.ru; **Р. И. Кузьмина** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой нефтехимии и техногенной безопасности, Институт химии, СНИГУ им. Н.Г. Чернышевского, kuzminaraisa@mail.ru.

© **N. S. Erzhanova** – 4th year PhD-student, Institute of Chemistry, Saratov National Research State University named after N.G. Chernyshevsky (SNRSU named after N.G. Chernyshevsky), Saratov, Russia, nurgul.yerzhanova@mail.ru; **R. I. Kuzmina** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the Department of Petrochemistry and Technogenic Safety, Institute of Chemistry, SNRSU named after N. G. Chernyshevsky, kuzminaraisa@mail.ru.

М. Ю. Антонова, А. Р. Давлетшин, Р. Г. Теляшев,
Н. В. Лыжина

ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТНЫХ ДОБАВОК Ca И Mg НА ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КРЕКИНГА

Ключевые слова: Тяжелые нефти, доломит, кальцит, крекинг, рентгеноструктурный анализ, SARA, реология.

Эффективное освоение нетрадиционных источников тяжелого углеводородного сырья представляет собой одно из главных решений глобальной проблемы в области восполнения ресурсной базы углеводородов необходимой для обеспечения роста развития топливно-энергетического комплекса Российской Федерации на длительный период. Основные способы их извлечения из недр земли связаны с термическими методами добычи, предусматривающими нагрев продуктивных нефтенасыщенных пластов до высоких температур вызывающих низкотемпературный крекинг залегающих углеводородов. В работе представлены результаты экспериментальных исследований, моделирующих низкотемпературный крекинг тяжелой нефти на развитой поверхности минеральных породообразующих соединений при температуре 360 °С и давлении 2 МПа. В результате низкотемпературного крекинга на поверхности карбонатов Ca и Mg увеличивается значение показателя ароматичности нефти, снижается отношение H/C, при этом элементный и фазовый состав минеральных частиц не изменился. В составе легких углеводородов увеличивается доля низкомолекулярных соединений, образующихся в результате крекинга смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти. Крекинг сопровождается процессами деазотирования и десульфуризацией тяжелой нефти, снижению вязкости нефти. Бензолные и спирто-бензолные смолистые соединения тяжелой нефти в процессе крекинга переходят в более легкие углеводороды. Присутствие каолина в реакционной среде приводит к новообразованию светлых фракций углеводородов, выкипающих до 200 °С. Экономические показатели облагораживания тяжелых нефтей в процессе низкотемпературного крекинга, свидетельствуют о приросте чистой прибыли при реализации продуктов, что связано с улучшением качественных показателей облагороженной нефти. Полученные результаты позволят решать принципиально новые актуальные задачи, связанные с разработкой эффективных технологий добычи тяжелого углеводородного сырья базирующиеся на гидротермальных процессах.

М. Yu. Antonova, A. R. Davletshin, R. G. Telyashev,
N. V. Lyzhina

EFFECT OF CARBONATE ADDITIVES Ca AND Mg ON CHANGES IN COMPOSITION AND PROPERTIES OF HEAVY OIL IN THE PROCESS OF LOW-TEMPERATURE CRACKING

Keywords: heavy oils, dolomite, calcite, cracking, X-ray diffraction, SARA, rheology.

Effective development of unconventional sources of heavy hydrocarbon raw materials is one of the main solutions to the global problem in the field of replenishment of the hydrocarbon resource base necessary to ensure the growth of the fuel and energy complex of the Russian Federation for a long period. The main methods of their extraction from the earth's interior are associated with thermal production methods involving heating productive oil-saturated formations to high temperatures causing low-temperature cracking of the underlying hydrocarbons. The paper presents the results of experimental studies simulating low-temperature cracking of heavy oil on the developed surface of mineral rock-forming compounds at a temperature of 360 °C and a pressure of 2 MPa. As a result of low-temperature cracking on the surface of carbonates Ca and Mg, the value of the aromaticity index of oil increases, the H/C ratio decreases, while the elemental and phase composition of mineral particles does not change. The proportion of low-molecular compounds formed as a result of cracking of resinous-asphaltene components of heavy oil increases in the composition of light hydrocarbons. Cracking is accompanied by the processes of denitrogenation and desulfurization of heavy oil, reducing the viscosity of oil. Benzene and alcohol-benzene resinous compounds of heavy oil in the cracking process are converted into lighter hydrocarbons. The presence of kaolin in the reaction medium leads to the formation of new light fractions of hydrocarbons boiling up to 200 °C. Economic indicators of upgrading heavy oils in the process of low-temperature cracking indicate an increase in net profit when selling products, which is associated with an improvement in the quality indicators of the upgraded oil. The results obtained will allow solving fundamentally new urgent problems associated with the development of effective technologies for the extraction of heavy hydrocarbon raw materials based on hydrothermal processes.

Введение

В условиях ухудшения структуры запасов традиционного углеводородного сырья и возрастающего потребления энергоносителей в добычу и переработку вовлекаются тяжелые нефти, на долю которых приходится более половины мировых нефтяных запасов [1]. По имеющимся

оценкам, запасов тяжелых нефтей хватит относительно современного объема потребления углеводородных энергоресурсов на многие столетия [1,2]. Трудность переработки тяжелых нефтей обуславливается составом, а также реологическими свойствами [3,4]. По составу тяжелые нефти отличаются высоким содержанием асфальтенов и смол, гетероатомных и полициклических

соединений, углеводородов гибридного строения, практически отсутствием легкокипящих фракций углеводородов [5,6]. Переработка тяжелых нефтей на действующих НПЗ обусловлена высокими процентными нормами эксплуатационных затрат и оборотных средств, большими капиталовложениями [7]. С использованием существующих технологии возможно перерабатывать тяжелые нефти с глубиной не более 70 %. В странах, успешно осваивающих месторождения тяжелых нефтей на стадиях их подготовки к транспортировке и дальнейшей переработке, как правило, используются технологии облагораживания их состава в процессе низкотемпературного крекинга, заключающегося в удалении смолисто-асфальтеновых компонентов, гетероатомных и металлосодержащих соединений, увеличении количества светлых дистиллятных фракций [8,9]. Сдерживающими фактором в разработке технологий облагораживания тяжелых нефтей является недостаточная изученность влияния термобарических параметров низкотемпературного крекинга, состава добавок и свойств реакционной среды на степень превращения компонентов тяжелого углеводородного сырья [10]. В связи с этим в мире накапливаются новые знания о влиянии температуры, давления, реакционной среды, состава различных добавок, позволяющие создавать эффективные технологии облагораживания состава и свойств тяжелых нефтей. Многими исследователями установлено, что низкотемпературный крекинг тяжелых нефтей в присутствии перегретого пара протекает более интенсивнее, и с большим выходом легкокипящих углеводородов, с меньшим обложением кокса [6-11]. Результаты исследований по низкотемпературному крекингу в присутствии перегретого пара показали изменение целого ряда характеристик тяжелых нефтей: изменения содержания смол и асфальтенов, серосодержащих соединений, увеличение количества насыщенных и ароматических углеводородов, отношения Н/С [12]. В процессах облагораживания в среде перегретого пара в зависимости от температуры процесса в большей степени снижается вязкость тяжелых нефтей в среднем от 20 до 80 %. Снижение вязкости обусловлено протекающими реакциями деструкции алкильной боковой цепи высокомолекулярных молекул, изомеризации, гидрирования, разрыва кольца. Изменения в составе тяжелой нефти Ашальчинского месторождения при крекинге в среде перегретого пара при температуре 360 °С сопровождались увеличением содержания дистиллятов и масел за счет снижения содержания спиртобензольных смол и асфальтенов [13].

Наиболее эффективными с точки зрения степени превращения тяжелого углеводородного сырья являются технологии переработки подразумевающие каталитические превращения смолисто-асфальтеновых компонентов, полиароматических и гетероатомных соединений в процессах каталитического крекинга, в том числе в присутствии водорода позволяющие достичь глубину переработки более 90 % [14]. Для развития каталитических методов переработки тяжелых

нефтей необходимы знания о влиянии температуры и природы катализаторов на различные связи в смолисто-асфальтеновых структурах. Эти знания важны при выборе оптимальных термодинамических условий крекинговых технологий переработки тяжелых нефтей в «синтетическую» нефть. Эффективность каталитического крекинга тяжелого углеводородного сырья зависит от температуры, природы катализатора [15]. Большинство исследований сфокусировано на изучении реакций, механизмов и воздействия катализаторов, предназначенных для процессов крекинга углеводородов. Твердые катализаторы на основе природных цеолитов, модифицированных оксидов циркония продемонстрировали отличную активность. Сплавы Mo, W, C и Ni, наноксиды Cu и Fe, Ni-хелатов, нанесенные нано-Fe-частицы и комплексы Cu^{2+} и Fe^{3+} толуолсульфокислоты также являются хорошими катализаторами. Большинство катализаторов содержат сильные активные центры, которые эффективно разрушают C-C, C-S, C-O связи в структурах смол и асфальтенов. Разрушение данных связей ведет к увеличению концентрации насыщенных и более легких ароматических углеводородов.

Сдерживающими факторами широкомасштабного использования каталитических технологий крекинга тяжелых нефтей являются затраты на дорогостоящие катализаторы, высокий расход водорода, большие капиталовложения, связанные со строительством установок отделения каталитических систем и их регенерации, что в целом приводит к снижению рентабельности данных процессов. Одним из вариантов решения проблем является использование доступных минеральных добавок. В связи с этим важными и актуальными представляются исследования направленные на изучения влияния минеральных соединений на процесс низкотемпературного крекинга тяжелого углеводородного сырья.

Влияния минералов: кварца, каолина, монтмориллонита на состав и характеристики продуктов крекинга тяжелого углеводородного сырья было изучено в работах [16]. Результаты показывают, что минеральные соединения могут ускорить превращения углеводородов и привести к снижению вязкости и средней молекулярной массы. Комплексное влияние на крекинг тяжелой нефти твердых пористых сорбентов: кремнезема, бентонита и каолина было исследовано в работе [17]. В присутствии глинистых минералов отмечается большая степень снижения вязкости и изменения состава в сторону увеличения содержания насыщенных и легких ароматических углеводородов, что свидетельствует о каталитическом эффекте глин.

Работа посвящена выявлению закономерностей изменения состава и реологических свойств тяжелой нефти в процессе низкотемпературного крекинга в зависимости от состава карбонатных добавок.

Впервые представлены данные о влиянии на процесс низкотемпературного крекинга тяжелой нефти в среде перегретого пара минеральных добавок, содержащих кальцит и доломит в процессе.

Материалы и методы

Основным объектом исследования служила тяжелая нефть Ашальчинского месторождения (Республика Татарстан), отличающаяся высоким содержанием ароматических соединений (более 13 % масс.) и смолисто-асфальтеновых веществ (более 45 % масс.), характеризующаяся высокой плотностью 0,9761 г/см³ и высоким содержанием серы (более 4 %). В качестве минеральных добавок были выбраны мелкодисперсные порошки породообразующих карбонатных соединений Ca, Mg. С учетом широкой доступности и способностью проявлять каталитическую активность в реакциях крекинга углеводородов был выбран каолин. Внешняя удельная поверхность минеральных добавок составляла: для кальцита - 0,95 м²/г, доломита - 1,2 м²/г, каолина - 21,2 м²/г.

На начальном этапе готовили суспензии минеральных добавок в тяжелой нефти, затем с помощью проточно-циркуляционного диспергатора готовили эмульсии – смешивая полученные суспензии с водой в соотношении 4:1. В первом эксперименте участвовал только кальцит, во втором – доломит. Во третьем эксперименте в состав минеральной добавки в равном массовом соотношении входили кальцит и доломит. Состав минеральной добавки в четвертом эксперименте отличался наличием каолина. Экспериментальные исследования проводили на лабораторной каталитической установке, оснащенной реактором периодического действия при температуре 360 °С и давлении 2 МПа (рис. 1). Установка оснащена обогреваемым реактором (Т-101) с электроприводом (М/Д), модулем подачи газа (MFC-103), резервуаром для сбора конечного продукта (S-101). Исходные смеси в виде суспензий, состоящие из водонефтяной эмульсии и минеральных добавок загружали в реактор. В термодинамических условиях низкотемпературного крекинга вода из жидкого состояния переходила в состоянии перегретого пара.

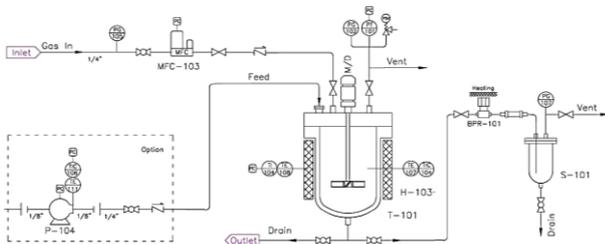


Рис. 1 – Лабораторная каталитическая установка

Fig. 1 – Laboratory catalytic unit

Фазовые составы минеральных добавок были исследованы на порошковом рентгеновском дифрактометре фирмы BrukerAxS с геометрией съемки по Брэггу-Брентано, с помощью программного обеспечения DIFFRAC.SUITE и базы дифракционных данных PDF-2 Release 2013.

Для определения состава тяжелой нефти до и после низкотемпературного крекинга был использован метод SARA-анализа. Асфальтены отделяли осаждением при разбавлении нефти 40-

кратном объеме н-гептана. Затем с помощью колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии проводили разделение мальтенов на насыщенные и ароматические углеводороды, смолы.

Элементный анализ продуктов опытов проводили путем сжигания навесок на анализаторе CHN-3 при температуре 1000 °С.

Структурно-реологические свойства изучались на реометре Haake RheoStress 6000. Реологические исследования образцов нефтей проводились с использованием измерительной ячейки «конус-плоскость» в интервале температур от 10 до 60 °С.

Обсуждение результатов

По данным рентгеноструктурного анализа минеральные добавки состояли из кальцита, доломита и каолина с микропримесями: магнезита, анкерита, сидерита и стронцианита (рис. 2).

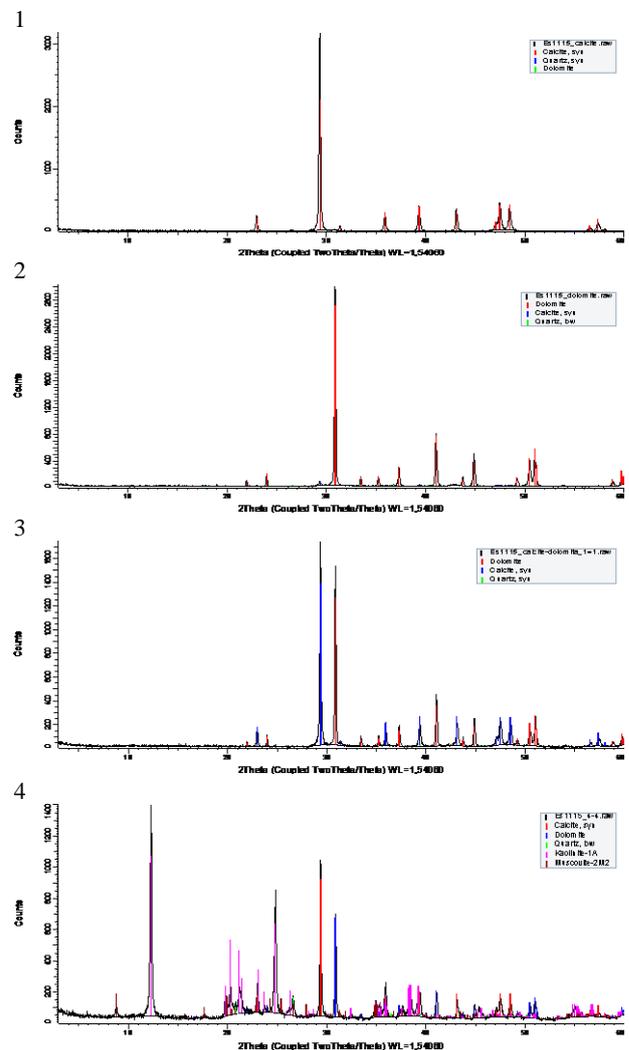


Рис. 2 – Рентгendifфрактограммы минеральных добавок: 1) Кальцита; 2) Доломита; 3) Кальцита и доломита; 4) Кальцита, доломита и каолина

Fig. 2 – X-ray diffractograms of mineral additives: 1) Calcite; 2) Dolomite; 3) Calcite and dolomite; 4) Calcite, dolomite and kaolin

Фазовый состав добавки кальцита был сложен из кальцита – 98,8 % масс., доломита – 0,8 % масс.,

кварца – 0,2 % масс.; добавки доломита–из доломита – на 93,4 % масс., кальцита – 3,9 % масс., периклаза – 1,6 % масс., шпинеля – 0,9 % масс., кварца – 0,2 % масс.; добавки каолина – из каолинита – 86,0 % масс., кальцита – 1,4 % масс., кварца – 1,5 % масс., мусковита – 8,0 % масс., анатаза – 0,2 % масс., микроклина – 3,0 % масс.

Относительно кальцита, при крекинге в присутствии доломита в составе нефти (ТН) снижается содержание насыщенных и ароматических углеводородов (УВ) на 5 %_{отн.} (рис. 3), вместе с тем содержание смол увеличивается на 14,5 %_{отн.}, а количество асфальтенов остается постоянным. В составе нефти после 1 и 2 экспериментов, прослеживается схожее увеличение содержания легкокипящей фракции н.к. - 200 °С от 9,8 до 20 % масс. Образование низкомолекулярных углеводородов происходит за счет отрыва периферийных заместителей входящих в состав молекул смол и асфальтенов, содержание которых снижается от 31 %_{отн.} до 26 %_{отн.} по сравнению с исходной нефтью. В частности, реакции гидронолиза С-С-связей приводят к образованию как газообразных продуктов, так и соединений с более высокой молекулярной массой (кокс) в результате реакций между свободными радикалами.

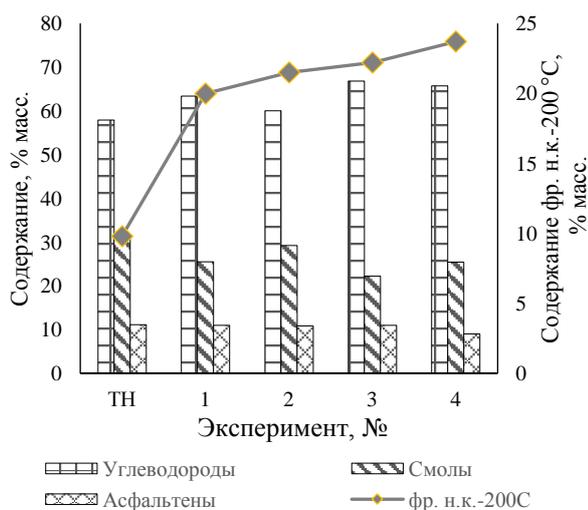


Рис. 3 – Состав тяжелой нефти до и после экспериментов № 1 – 4

Fig. 3 – Composition of heavy oil before and after experiments No. 1 - 4

При крекинге в присутствии минеральной добавки, состоящей из кальцита и доломита (эксперимент № 3) наблюдается сохранение и усиление основных тенденций изменения состава тяжелой нефти: содержание насыщенных и ароматических углеводородов растет от 58 до 67 % масс. с увеличением количества соединений, выкипающих до 200 °С до 22 % масс. При этом содержание асфальтенов практически не меняется и составляет 11 % масс. Отличительной особенностью нефти после эксперимента 3 является снижение смолистых веществ на 28 %_{отн.} Добавление в состав минеральной добавки каолина, в 4 эксперименте,

приводит к снижению содержания асфальтенов в тяжелой нефти с 11 до 9 % масс. Природные алюмосиликаты, входящие в состав каолина, приводят к иницированию реакций разложения С-С, С-N, С-O, С-S связей высокомолекулярных компонентов, деструкции асфальтенов, содержание которых снижается на 18 %_{отн.} по сравнению с исходной тяжелой нефтью (рис. 3).

Тяжелые нефти состоят из углеводородов, обладающих различной термической стабильностью, деструкция гетероатомных связей начинается с 180-330 °С, парафинов при 450 °С, аренов при 650 °С. В первую очередь при температурах выше 200 °С деструкции подвергаются алифатические дисульфиды и меркаптаны с выделением сероводорода. Метилтиофены, бензотиазол, диметилбензотиазол разлагаются при температурах выше 230 – 270 °С [18].

Низкотемпературный крекинг тяжелой нефти на поверхности карбонатных добавок приводит к протеканию процессов деструкции связей образованных гетероатомами такими как сера, азот (табл. 1). В результате экспериментов содержание водорода в нефти уменьшается при одновременном увеличении содержания углерода, что приводит к снижению значений отношения водорода к углероду, характеризующего увеличение степени ароматичности. Во всех экспериментах происходит также снижение содержания в нефти азота и серы.

Основной механизм превращения тяжелой нефти заключается в разрушении высокомолекулярных соединений по серосодержащим связям, о чем свидетельствуют снижение содержания серы на более чем на 80 %_{отн.}

Таблица 1 – Элементный состав тяжелой нефти (ТН) до и после экспериментов № 1 – 4

Table 1 – Elemental composition of heavy oil (HO) before and after experiments 1 - 4

Эксп., №	С	Н	N	S
ТН	80,6	12,87	0,43	2,82
1	81,3	13,2	0,23	0,81
2	80,1	11,8	0,12	0,93
3	77,3	10,39	0,22	0,22
4	81	12,7	0,43	1,34

В первых трех экспериментах наблюдается протекание процессов деазотирования: содержание азота снижается на 40-70 %_{отн.} Снижение отношения углероду к водороду может указывать на разрушение наименее устойчивых гетеросоединений, в результате чего крупные асфальтены разрушаются на более мелкие структуры с отрывом алкильных заместителей, что приводит к уменьшению вязкости тяжелой нефти (рис. 4). По мере увеличения температуры вязкость нефти существенно снижается. Наибольшее снижение вязкости нефти обнаружено в эксперименте 4.

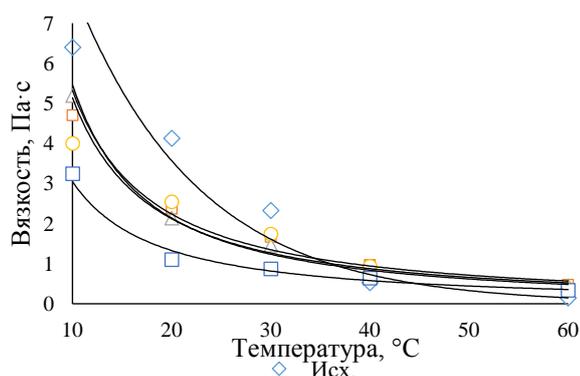


Рис. 4 – Вязкостно-температурные зависимости тяжелой нефти до и после экспериментов № 1 – 4

Fig. 4 – Viscosity-temperature dependences of heavy oil before and after experiments No. 1 - 4

Высокая вязкость тяжелой нефти была обусловлена наличием в ней нативных асфальтенов “рыхлой” структуры, снижение же вязкости после эксперимента вызвано деструкцией боковых алифатических структур с образованием более компактных вторичных асфальтенов с меньшей молекулярной массой. Более высокой вязкостью при температуре 20°C обладает нефть, преобразованная в присутствии кальцита и доломита, это связано с образованием смолистых соединений (рис. 3), содержание которых возросло на 9 %_{отн.}.

Заключение

Низкотемпературный крекинг при температуре 360 °C и давлении 2 МПа на поверхности минеральных добавок представленными карбонатами кальция и магния, каолином приводит к деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти, которая сопровождается отрывом алкильных заместителей, периферийных фрагментов по термически стабильным связям, включающим гетероатомы азота и серы. Протекание процессов десульфуризации, деазотирования и ароматизации отражаются на снижении содержания серы на более чем на 70 %, азота на 50 %, значений показателя Н/С на 10%. В результате низкотемпературного крекинга тяжелой нефти на поверхности минеральных добавок также происходит увеличение выхода легкокипящей фракции н.к.-200°C в 2-2,5 раза и снижение содержания смолистых соединений на 5-30%_{отн.}, что приводит к снижению динамической вязкости. Деструкция смолистых соединений сопровождается процессами ароматизации нефти, десульфуризации и деазотирования.

При облагораживании тяжелой нефти с помощью низкотемпературного крекинга в присутствии широкодоступных минеральных добавок возможен положительный экономический эффект. Экономические показатели свидетельствуют о приросте чистой прибыли при реализации продуктов крекинга, что связано с улучшением качественных показателей облагороженной нефти.

Литература

1. Р. Р. Закиева и др., Химия и технология топлив и масел 57, 5, 740-745 (2021).
2. Е. Г. Зайцева, Р. И. Гилязев, Н. В. Котова, С. М. Петров, Н. Ю. Башкирцева, Научный журнал Российского газового общества 2, 106-113 (2024).
3. Е. Г. Zaitseva, A. G. Safiulina, S. M. Petrov, Egyptian Journal of Petroleum 33, 2, 315-327 (2024).
4. Е. Г. Zaitseva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 60, 3, 551-558 (2024).
5. Е. Г. Zaitseva, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 1-9 (2024).
6. А. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 2, 297-301 (2022).
7. И. Д. Аглиуллина, М. Ю. Антонова, Е. Г. Зайцева, С. М. Петров, Г. П. Каюкова, Н. Ю. Башкирцева, Вестник технологического университета 27, 6, 23-29 (2024).
8. Е. Г. Моисеева, Р. Р. Максумова, С. М. Петров, А. Г. Сафиуллина, Химия и технология топлив и масел 1, 25-28 (2023).
9. Е. Г. Moiseeva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 59, 1, 28-32 (2023).
10. R. R. Zakieva, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 59, 1, 69-74 (2023).
11. А. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 57, 6, 885-890 (2022).
12. А. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 1, 1-5 (2022).
13. А. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 1, 1-5 (2022).
14. А. И. Лахова, С. М. Петров, Химия и технология топлив и масел 2, 27-30 (2022).
15. S. M. Petrov et al., Processes 9, 2, 256 (2021).
16. H. Fan, Y. Zhang, Y. Lin, Fuel 83, 2035–2039 (2004).
17. Г. П. Каюкова, И. М. Абдрафикова, И. Р. Сахибгареев и др., Технологии нефти и газа 5, 43–48 (2012).
18. L. E. Foss et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 53, 173-180 (2017).

References

1. R. R. Zakieva et al., Chemistry and technology of fuels and oils 57, 5, 740-745 (2021).
2. Е. Г. Zaitseva, R. I. Gilyazev, N. V. Kotova, S. M. Petrov, N. Yu. Bashkirtseva, Scientific Journal of the Russian Gas Society 2, 106-113 (2024).
3. Е. Г. Zaitseva, A. G. Safiulina, S. M. Petrov, Egyptian Journal of Petroleum 33, 2, 315-327 (2024).
4. Е. Г. Zaitseva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 60, 3, 551-558 (2024).
5. Е. Г. Zaitseva, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 1-9 (2024).
6. А. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 2, 297-301 (2022).
7. I. D. Agliullina, M. Yu. Antonova, E. G. Zaitseva, S. M. Petrov, G. P. Kayukova, N. Yu. Bashkirtseva, Herald of Technological University 27, 6, 23-29 (2024).
8. Е. Г. Moiseeva, R. R. Maksumova, S. M. Petrov, A. G. Safiulina, Chemistry and technology of fuels and oils 1, 25-28 (2023).
9. Е. Г. Moiseeva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 59, 1, 28-32 (2023).
10. R. R. Zakieva, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 59, 1, 69-74 (2023).
11. А. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 57, 6, 885-890 (2022).
12. А. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 1, 1-5 (2022).
13. А. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 1, 1-5 (2022).

14. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and technology of fuels and oils 2, 27-30 (2022).
15. S. M. Petrov et al., Processes 9, 2, 256 (2021).
16. H. Fan, Y. Zhang, Y. Lin, Fuel 83, 2035–2039 (2004).

17. G. P. Kayukova, I. M. Abdrafikova, I. R. Sakhibgareev et al., Oil and Gas Technologies 5, 43–48 (2012).
18. L. E. Foss et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 53, 173–180 (2017).

© **М. Ю. Антонова** – студент кафедры Химической технологии переработки нефти и газа (ХТПНГ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, 22b.antonovamu@fnnh.ru; **А. Р. Давлетшин** – д.т.н., доцент, профессор базовой кафедры Технология нефти и газа, Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет, Уфа, Россия, davletshinar@list.ru; **Р.Г. Теляшев** – к.т.н., генеральный директор ООО «Энерджи энд Инжиниринг», Москва, Россия, telrau@mail.ru; **Н.В. Лыжина** – к.э.н., доцент кафедры ХТПНГ, КНИТУ.

© **M. Yu. Antonova** – Student of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing (ChTOGP), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, 22b.antonovamu@fnnh.ru; **A. R. Davletshin** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Docent, Professor of the Basic Department of Oil and Gas Technology, Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia, davletshinar@list.ru; **R. G. Telyashev** – PhD (Technical Sci.), General Director of Energy and Engineering LLC, Moscow, Russia, telrau@mail.ru; **N. V. Lyzhina** – PhD (Economical Sci.), Associate Professor of the ChTOGP department, KNRTU.

Т. А. Маммадова, Ш. Я. Айдынова, В. М. Рахманова

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ЭФИРОВ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ

Ключевые слова: дизельное топливо, экстракционная деароматизация, ионные жидкости, метиловые эфиры природных нефтяных кислот, компаунды, качественные показатели, выхлопные газы.

В настоящее время получение экологически безопасных топлив вызывает научный и практический интерес, т.к. основными загрязнителями окружающей среды являются моторные топлива, при сгорании которых в атмосферу вместе с выхлопными газами выделяется большое количество опасных загрязнителей. В статье рассматривается процесс экстракционной деароматизации дизельного топлива с использованием в качестве экстрагента ионной жидкости морфолинформата, затем последующее вовлечение в состав полученного деароматизированного дизельного топлива в качестве кислородсодержащей добавки 5-10% метиловых эфиров природных нефтяных кислот. Было выявлено, что выход полученного деароматизированного дизельного топлива в процессе экстракционной деароматизации составляет 84,8%. В результате этого в составе деароматизированного дизельного топлива наблюдается снижение содержания серы и ароматических углеводородов до 0,0216% и 0,8% соответственно. Затем были составлены 5-10%-ные компаунды на основе деароматизированного дизельного топлива и метиловых эфиров природных нефтяных кислот и изучены их качественные показатели. Было установлено, что добавление последних в состав деароматизированного дизельного топлива благоприятно сказывается на качественных показателях полученных компаундов. Так, содержание серы в их составе снижается и составляет 0,0205-0,0187%, а содержание ароматических углеводородов – 0,6-0,3%. Одновременно были изучены противоизносные свойства полученных 5-10%-ных компаундов и выявлено, что диаметр пятна износа полученных компаундов снижается и составляет 0,457 и 0,423 мм соответственно. Кроме того, был изучен состав выхлопных газов при горении исходного дизельного топлива, деароматизированного дизельного топлива и деароматизированного дизельного топлива, содержащего 10% метиловых эфиров природных нефтяных кислот, что выявило снижение содержания оксидов углерода, серы и азота в составе выхлопных газов.

Т. А. Mammadova, Sh. Ya. Aydinova, V. M. Rakhmanova

THE OBTAINING OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY DIESEL FUEL USING IONIC LIQUIDS AND ESTERS OF NATURAL PETROLEUM ACIDS

Keywords: diesel fuel, extraction dearomatization, ionic liquids, methyl esters of natural petroleum acids, compounds, quality indicators, exhaust gases.

Currently, the obtaining of environmentally friendly fuels is of scientific and practical interest, since the main pollutants of the environment are motor fuels, the combustion of which releases a large number of hazardous pollutants into the atmosphere along with exhaust gases. The article considers the process of extraction dearomatization of diesel fuel using ionic liquid morpholinformate as an extractant, then subsequent involvement in the composition of the obtained dearomatized diesel fuel as an oxygen-containing additive 5-10% methyl esters of natural petroleum acids. It was found that the yield of dearomatized diesel fuel in the process of extraction dearomatization is 84.8%. As a result, the content of sulfur and aromatic hydrocarbons in the dearomatized diesel fuel composition is reduced to 0.0216% and 0.8%, respectively. Then, 5-10% compounds based on dearomatized diesel fuel and methyl esters of natural petroleum acids were made and their quality indicators were studied. It was found that adding the latter to the dearomatized diesel fuel composition has a favorable effect on the quality indicators of the obtained compounds. Thus, the sulfur content in their composition decreases and amounts to 0.0205-0.0187%, and the aromatic hydrocarbon content is 0.6-0.3%. At the same time, the antiwear properties of the obtained 5-10% compounds were studied and it was found that their wear scar diameter decreases and amounts to 0.457 and 0.423 mm, respectively. In addition, the composition of exhaust gases during combustion of the original diesel fuel, dearomatized diesel fuel and dearomatized diesel fuel containing 10% methyl esters of natural petroleum acids was studied and a decrease in the content of carbon oxides, sulfur and nitrogen in the exhaust gases was found.

Введение

Одним из способов снижения вредного воздействия автомобильного транспорта на окружающую среду является использование экологически безопасного дизельного топлива (ДТ), поскольку оно содержит в составе такие вредные компоненты как, ароматические, серо- и азотсодержащие соединения, при сгорании которых в атмосферу выделяется большое количество опасных загрязнителей (СО, NO_x, SO_x). В этой связи получение экологически безопасного ДТ является актуальной задачей [1].

С этой целью с одной стороны проводятся процессы очистки его от вредных компонентов: гидрочистка, гидрокрекинг, гидродеароматизация. С другой стороны, в состав очищенного от вредных компонентов ДТ вводятся различные кислородсодержащие добавки [2-6].

Очевидно, что вышеперечисленные процессы очистки ДТ требуют жестких условий проведения, а именно высокие температуру и давление, большое количество водорода, использование экономически затратных катализаторов. В этой связи перспективным традиционным методом очистки ДТ является

процесс экстракции, эффективность которого обусловлена использованием подходящего растворителя [7, 8].

Эффективными растворителями экстракционной очистки ДТ являются ионные жидкости, которые обеспечивают экологичность процесса, высокий выход целевого продукта при низких температурах и отсутствии давления, а также полную их регенерацию. При этом одновременно происходит деароматизация и десульфуризация ДТ, что приводит к его получению с низким содержанием серы и ароматических углеводородов [9, 10]. Однако уменьшение снижения последних приводит к уменьшению ресурсов топлива и ухудшению его смазывающих свойств. Для преодоления этих недостатков в составе очищенного ДТ можно использовать кислородсодержащие добавки, приводящие к расширению ресурсов топлива, повышению его качества и снижению токсичности продуктов его сгорания [11-13]. Для этих целей эффективными являются вещества нефтяного происхождения, такие как эфиры природных нефтяных кислот [14, 15].

В данной работе приводятся результаты исследования процесса экстракционной деароматизации дизельного топлива (ДТ) с использованием в качестве экстрагента ионной жидкости (ИЖ) - морфолинформата и последующее вовлечение в состав полученного деароматизированного дизельного топлива (ДДТ) 5-10% метиловых эфиров природных нефтяных кислот (МЭПНК).

Экспериментальная часть

Экстракционная деароматизация ДТ с применением ИЖ-морфолинформата производилась при температуре 40°C в течении 5-8 ч при массовом соотношении экстрагент : ДТ = 2:1. В результате процесса получается жидкость в два слоя. Верхний слой - очищенное от ароматических углеводородов ДТ, а нижний слой – комплекс ИЖ морфолинформата с ароматическими углеводородами.

Верхний слой промывали до pH ~ 7. Нижний слой – очищали до разделения ароматических углеводородов от растворенной в воде морфолинформата. ИЖ подвергалась отгонке воды и в дальнейшем использовалась в процессах экстракционной деароматизации.

Оценка качественных показателей дизельных топлив и их компаундов с полученными эфирами производилась по EN ISO 3104 (кинематической вязкости), EN ISO12185 плотности), EN ISO3405 (фракционный состав), EN ISO 3015 (температура помутнения), EN 116 (температура застывания), EN ISO 2719 (температуры вспышки), EN 20846 (содержание общей серы).

Определение состава выхлопных газов определялось с помощью газоанализатора «Тесто-350М».

Обсуждение результатов

Материальный баланс процесса экстракционной деароматизации ДТ с использованием ИЖ морфолинформата представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Материальный баланс процесса экстракционной деароматизации дизельного топлива с использованием ИЖ морфолинформата

Table 1 – Material balance of the process of extractive de-aromatisation of diesel fuel using IL morpholineformate

В-во	% масс.	В-во	% масс.
Приход		Расход	
ДТ	100,0	ДДТ	84,8
ИЖ	200,0	АУВ	15,2
		ИЖ	198,0
		Потери	2,0
Итого	300,0		300

Данные таблицы 1 показывают образование существенного количества 84,8 % масс. ДДТ. При этом из его состава удаляется 15,2% масс. смеси ароматических углеводородов (АУВ) за счет процесса деароматизации ДТ.

Однако экстракционная деароматизация сокращает ресурс топлива и ухудшает его смазывающие свойства.

Для улучшения качественных показателей ДДТ и повышения его ресурса был использован прием введения в него 5-10% масс МЭПНК (табл. 2,3).

Таблица 2 – Качественные показатели исходного и деароматизированного дизельного топлива

Table 2 – Qualitative parameters of initial and de-aromatised diesel fuel

Показатели	ДТ	ДДТ
Кинематическая вязкость, мм ² /с, 20°C	3,42	3,15
Плотность, кг/м ³ , 20°C	844,7	840,5
Фракционный состав, %:		
50% перегоняется при	280	275
90% перегоняется при	342	335
96% перегоняется при	354	352
Температура застывания, °C	-33	-18
Температура помутнения, °C	-21	-10
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	66	71
Испытание на медной пластинке, 50°C, 3 часа	+	+
Йодное число, мг J ₂ /1г топливо	0	0
Содержание серы, % масс.	0,0272	0,0216
Кислотность, мг КОН/100 см ³ топливо	0,77	0,23
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	16,0	0,8
Цетановое число	44	48
Диаметр пятна износа, мм	0,587	0,772

При сравнении исходного ДТ с полученным ДДТ в составе последнего снижается содержание серы и ароматических углеводородов до 0,0216% масс. и 0,8% масс. соответственно. Кроме того, снижается плотность и вязкость ДДТ, на 4 пункта повышается его цетановое число, температура вспышки на 5°C, температуры застывания и помутнения, диаметр

пятна износа (табл. 2). Последние два весьма нежелательны.

Таблица 3 – Показатели компаундов, деароматизированного дизельного топлива с метиловыми эфирами природных нефтяных кислот

Table 3 – Indices of compounds, de-aromatised diesel fuel with methyl esters of natural petroleum acids

Показатели	ДДТ + МЭПНК, % масс.	
	5	10
Кинематическая вязкость, мм ² /с, 20°C	3,22	3,28
Плотность, кг/м ³ , 20°C	842,5	843,0
Фракционный состав, %		
50% перегоняется при	277	278
90% перегоняется при	340	343
96% перегоняется при	356	358
Температура застывания, °C	-19	-20
Температура помутнения, °C	-12	-15
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	73	76
Испытание на медной пластинке, 50°C, 3 часа	+	+
Йодное число, йод г/100г	1,1	1,4
Содержание серы, % масс.	0,0205	0,0187
Кислотность, мг КОН/100 г	0,25	0,28
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	0,6	0,3
Цетановое число	48	48
Диаметр пятна износа, мм	0,457	0,423

При использовании 5-10% МЭПНК в составе ДДТ температура вспышки полученных компаундов повышается на 2-5°C, содержание серы и ароматических углеводородов в составе полученных 5-10%-ных компаундов снижается до 0,0205-0,0187% масс. и 0,6-0,3% масс. соответственно. Кроме того, диаметр пятна износа снижается до 0,457-0,423 мм соответственно для 5-10%-ных компаундов, а цетановое число остается неизменным.

Состав выхлопных газов при сгорании исходного ДТ, ДДТ и ДДТ, с содержанием в нем 10% МЭПНК приведен в таблице 4.

Если при сгорании исходного ДТ содержание СО составляет 0,865% масс., то при сгорании ДДТ его содержание снижается до 27% и составляет 0,861% масс., а при сгорании ДДТ, с содержанием в нем 10% МЭПНК содержание СО снижается на 35% и составляет 0,562% масс. Аналогично, при сгорании исходного ДТ содержание NO_x и SO_x составляет 0,0670% масс. и 0,0622% масс., а при сгорании ДДТ их содержание снижается на 17% и 19% и составляет 0,0556% масс. и 0,0503% масс. соответственно. При сгорании ДДТ с содержанием в нем 10% МЭПНК содержание NO_x и SO_x снижается на 23% и 25% и составляет 0,0515% масс. и 0,0466% масс. соответственно (табл.4).

Таблица 4 - Состав выхлопных газов, образующихся при сгорании исходной ДТ, ДДТ и ДДТ, содержащее 10% МЭПНК

Table 4 – Composition of exhaust gases formed during the combustion of initial diesel fuel, DT and DDT, containing 10% MEPNA

Выхлопные газы, % масс.	ДТ	ДДТ	ДДТ + 10% МЭПНК
СО	0,865	0,631 (-27%)	0,562 (-35%)
NO _x	0,0670	0,0556 (-17%)	0,0515 (-23%)
SO _x	0,0622	0,0503 (-19%)	0,0466 (-25%)

В результате проведенных исследований, было выявлено, что ионную жидкость морфолинформат можно считать эффективным экстрагентом для процесса экстракционной деароматизации дизельного топлива. А использованные в качестве добавки к деароматизированному дизельному топливу метиловые эфиры природных нефтяных кислот могут быть рекомендованы в качестве многофункциональных добавок для получения экологически безопасного дизельного топлива.

Литература

- 1.Т.А. Маммадова, «Зеленая» химия и экологически безопасные топлива. «Beunəlxalq kitab», Баку, 2021, 304 с.
- 2.А.Ф. Хужакулов, Молодой ученый, 4, 84, С. 280-282 (2015).
- 3.Т.А. Маммадова, Ш.Я. Айдынова, Scientific Conference of Baku and Region youth. Баку, 2023, с.109-111.
- 4.Т.А. Маммадова, Ш.Я. Айдынова, А.Ф. Тагиева, Г.Д. Ахмадова, НефтегазоХимия. 3-4, с. 54-58 (2023).
- 5.Т.А. Маммадова, Ш.Я. Айдынова, З.М. Алиева, А.М. Микаилова, Науч. журн. Рос. газ. об-ва. 4, 40, С. 66-72 (2023).
- 6.Т.А. Маммадова, Ш.Я. Айдынова, И.А. Сафарли, Г.З. Аллахвердиева, А.М. Микаилова, Х.Ч. Алиева, Вестник технологического университета, 26, 3, с. 30-33 (2023).
- 7.И.М. Мамедов, Просвещение и познание, 2, 9, С. 13-20 (2022).
- 8.С.С. Исмаилова., Наука, техника и образование, 2, 43, с. 17-22 (2018).
- 9.М.А. Mugtaba, Y.M. Toukhee, E.A. Hassan, K.T. Kamal, Petroleum Chemistry, 58, p. 444-450 (2018).
10. Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова, VIII Всероссийская науч.-практ. конф. «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», посв. 50-летию основания Ин-та химии нефти, Томск, 2019. с. 754.
11. S.A. Nagornov, A.Y. Kornev, A.P. Liksutina, S.V. Romantsova, S.Y. Sinyutina, Journal of Agriculture and Environment, 4, 16, p. 24-28 (2020).
12. Д. Чжан, А.В. Шарифуллин, Е.В. Харитонов, Scientific Achievements of the Third Millennium: Collection of Scientific Papers on Materials IX International Scientific Conference, Washington: SPC «LJournal», 2018. Т. 1. С. 21-24.
13. А.В. Шарифуллин, Л.Р. Байбекова, Вестник технологического университета, 20, 11, С. 51-54 (2017)
14. В.М. Аббасов, Э.Б. Зейналов, М.Г. Велиев, С.А. Мустафаев, Н.А. Мамедова, Л.М. Эфендиева, А.Г. Шахмамедова, Природные нефтяные кислоты и производные на их основе: происхождение, структура и

свойства, синтетические и прикладные аспекты. Элм, Баку, 2014, 231 с.

15. В.М. Аббасов, А.Г. Шахмамедова, С.А. Мустафаев, Н.Ш. Рзаева, Н.А. Мамедова, С.З. Казымова, А.Г. Талыбов, Нефтепереработка и Нефтехимия, 7, С. 30-33 (2014).

References

1. T.A. Mammadova, 'Green' chemistry and environmentally safe fuels. 'Beynəlxalq kitab', Baku, 2021, 304 p.
2. A.F. Khuzhakulov, Young Scientist, 4, 84, pp. 280-282 (2015).
3. T.A. Mammadova, S.Y. Aydinova, Scientific Conference of Baku and Region youth. Baku, 2023, pp.109-111.
4. T.A. Mammadova, S.Y. Aydinova, A.F. Taghiyeva, G.D. Ahmadova, NefteGasokhimiya. 3-4, p. 54-58 (2023).
5. T.A. Mammadova, Sh.Y. Aydynova, Z.M. Alieva, A.M. Mikailova, Nauchny zhurnal Ros. gaz. obs. 4, 40, c. 66-72 (2023).
6. T.A. Mammadova, Sh.Y. Aydynova, I.A. Safarli, G.Z. Allahverdiyeva, A.M. Mikailova, H.Ch. Alieva, Herald of Technological University, 26, 3, pp. 30-33 (2023).
7. I.M. Mammadov, Enlightenment and cognition, 2, 9, pp. 13-20 (2022).
8. S.S. Ismaylova, Science, technology and education, 2, 43, pp. 17-22 (2018).
9. M.A. Mugtaba, Y.M. Toukhee, E.A. Hassan, K.T. Kamal, Petroleum Chemistry, 58, p. 444-450 (2018).
10. N.S. Kobotaeva, T.S. Skorokhodova, VIII All-Russian Scientific and Practical Conf. 'Production, preparation, transport of oil and gas', dedicated to the 50th anniversary of the founding of the Institute of Chemical Chemistry of the Russian Academy of Sciences. 50th anniversary of the foundation of the Institute of Petroleum Chemistry, Tomsk, 2019. p. p. 754.
11. S.A. Nagornov, A.Y. Kornev, A.P. Lyksutina, S.V. Romantsova, S.Y. Sinyutina, Journal of Agriculture and Environment, 4, 16, p. 24-28 (2020).
12. D. Zhang, A.V. Sharifullin, E.V. Kharitonov, Scientific Achievements of the Third Millennium: Collection of Scientific Papers on Materials IX International Scientific Conference, Washington: SPC 'LJournal', 2018. V. 1. pp. 21-24.
13. A.V. Sharifullin, L.R. Baibekova, Herald of Technological University, 20, 11, pp. 51-54 (2017).
14. V.M. Abbasov, E.B. Zeynalov, M.G. Veliyev, S.A. Mustafayev, N.A. Mammadova, L.M. Efendiyeva, A.G. Shahmamedova, Natural petroleum acids and derivatives based on them: origin, structure and properties, synthetic and applied aspects. Elm, Baku, 2014, 231 p.
15. V.M. Abbasov, A.G. Shahmamedova, S.A. Mustafaev, N.S. Rzayeva, N.A. Mammadova, S.Z. Kazimova, A.G. Talybov, Petroleum Refining and Petrochemistry, 7, pp. 30-33 (2014).

© **Т. А. Маммадова** – д.т.н. проф., заведующая отделом “Химия и технология нефти и газа”, заведующая лабораторией «Возобновляемых видов топлив», Институт Нефтехимических Процессов им.акад. Ю.Г. Мамедалиева (ИНП им.акад. Ю.Г. Мамедалиева), Баку, Азербайджан, mammadova.tarana63@gmail.com; **Ш. Я. Айдынова** – аспирант и научный сотрудник лаборатории «Возобновляемых видов топлив», ИНП им.акад. Ю.Г. Мамедалиева, shebnem.ajdynova@mail.ru; **В. М. Рахманова** – магистр Бакинской Высшей Школы Нефти, Баку, Азербайджан, vila.rhmnva@gmail.com

© **T. A. Mammadova** - Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Oil and Gas, Head of the Laboratory of Renewable Fuels, the Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mammadaliev (IPP named after Academician Yu.G. Mammadaliev), Baku, Azerbaijan, mammadova.tarana63@gmail.com; **Sh. Ya. Aydynova** – PhD- student and Researcher at the Laboratory of Renewable Fuels, IPP named after Academician Yu.G. Mammadaliev, shebnem.ajdynova@mail.ru; **V. M. Rakhmanova** – Master-student of the Baku Higher School of Petroleum, Baku, Azerbaijan, vila.rhmnva@gmail.com.

**В. С. Фелькер, Ю. Р. Польшгалов, А. Д. Бажин,
П. А. Столин, А. Ф. Дресвянников, Я. В. Ившин**

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ СОСТАВА Ti-Al-C

ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТРУДНО-ОКИСЛЯЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Ключевые слова: электрохимическая деструкция, трудно окисляемые органические соединения, фенол, электродные материалы, электрохимические методы очистки, само-распространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Подходы, основанные на электрохимических технологиях, являются одними из наиболее перспективных способов удаления органических загрязнителей. Отмечаются преимущества данных технологий, заключающиеся в отсутствии необходимости дополнительных реагентов, возможности управления процессами очистки и относительно низком воздействии на окружающую среду. Ключевым аспектом данного исследования является получение методом свободного СВС-сжатия электродных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C и выбор наиболее эффективных материалов по отношению к процессу электрохимической деструкции трудно окисляемых органических соединений. Метод свободное СВС-сжатие позволяет осуществлять синтез материалов без подвода дополнительной тепловой энергии, используя тепло, выделяющееся в ходе экзотермических реакций, что значительно снижает затраты и упрощает процесс производства. В ходе исследования получены шесть образцов электродных материалов с определенным фазовым составом и физико-химическими свойствами. Эффективность полученных материалов оценена посредством использования в качестве анода в процессе электрохимической деструкции фенола в водном модельном растворе. Спектрофотометрическим методом анализа раствора до и после электролиза, демонстрирующим достижение степени удаления фенола 82,1%, показана эффективность применения в качестве анода образца материала с фазовым составом TiC, Ti₃AlC₂, TiAl₃. Отмечены негативные свойства исследуемых электродов – их межкристаллитное разрушение в условиях длительной анодной поляризации, за исключением электрода, изготовленного из образца материала с фазовым составом TiB, Ti.

**V. S. Felker, Yu. R. Polygalov, A. D. Bazhin,
P.A. Stolin, A. F. Dresvyannikov, Ya. V. Ivshin**

APPLICATION OF ELECTRODES BASED ON Ti-Al-C MAX-PHASE AT

ELECTROCHEMICAL DESTRUCTION OF HARD-TO-OXIDIZE ORGANIC MATERIALS

Key words: electrochemical destruction, hard-to-oxidize organic compounds, phenol, electrode materials, electrochemical methods of purification, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

Approaches based on electrochemical technologies are one of the most promising ways to remove organic pollutants. The advantages of these technologies are noted in the absence of the need for additional reagents, the possibility of controlling the purification processes and relatively low environmental impact. The key aspect of this research is obtaining electrode materials on the basis of MAX-phases of Ti-Al-C system by free SHS-compression method and selection of the most effective materials in relation to the process of electrochemical degradation of hard-to-oxidize organic compounds. The method of free SHS-compression allows the synthesis of materials without supplying additional thermal energy, using the heat released during exothermic reactions, which significantly reduces costs and simplifies the production process. Six samples of electrode materials with specific phase composition and physicochemical properties were obtained during the study. The efficiency of the obtained materials was evaluated by using them as anode in the process of electrochemical degradation of phenol in aqueous model solution. The spectrophotometric method of solution analysis before and after electrolysis, demonstrating the achievement of phenol removal degree of 82,1%, shows the efficiency of using as an anode a sample of material with phase composition TiC, Ti₃AlC₂, TiAl₃. Negative properties of the investigated electrodes - their intergranular destruction under conditions of long-term anodic polarization, except for the electrode made of the material sample with phase composition TiB, Ti, are noted.

Введение

Разнообразные токсичные органические соединения, такие как остаточные продукты переработки нефти — бензол, стирол, фенол и их производные, представляют собой серьезную угрозу для экосистем и здоровья человека. Среди этих соединений выделяют фенолы, обладающие высоким уровнем токсичности и способные воспрепятствовать нормальному функционированию клеток и генетических структур живых организмов [1].

Ключевым направлением многих исследований является разработка и применение эффективных методов очистки сточных вод от трудноокисляемых органических соединений, к которым относят

фенолы. Электрохимические технологии, включая электрохимическое окисление (электрохимическую деструкцию), демонстрируют хорошие результаты при удалении трудноокисляемых органических загрязнителей из водных растворов. Эти методы обладают рядом существенных достоинств: отсутствие необходимости дополнительных реагентов, возможность управления процессами очистки и относительно низкое отрицательное воздействие на окружающую среду [2, 3].

Электрохимическая деструкция, в частности, рассматривается как один из наиболее эффективных способов обезвреживания трудноокисляемых органических соединений. Процесс окисления сложных органических соединений под действием

электрического тока в ряде случаев заключается в их разложении на более простые минеральные формы. Однако, достижение полной минерализации таких соединений как правило затруднено [4, 5].

Эффективность процесса электрохимической деструкции определяется значительным числом факторов, среди которых важную роль играет выбор электродных материалов. Данный аспект становится предметом пристального внимания, поскольку свойства электродов напрямую влияют на эффективность электрохимических реакций и удаление загрязняющих соединений. Для преодоления обозначенной проблемы возникает необходимость в решении следующих задач:

- создание наиболее оптимального для данных условий электродного материала.
- выбор и обоснование схемы процесса электрохимической деструкции для достижения высоких значений массообменных процессов в электролизере.
- определение промежуточных и конечных продуктов электроокисления, что позволяет избежать появления в процессе синтеза опасных и токсичных веществ.
- экономический аспект — снижение затрат на электроэнергию (измеряемых в А×ч/л) при обработке жидкофазных отходов. Решение данной задачи связано с выбором материала электрода и конфигурации электролизера [6-10].

Учитывая вышеизложенное, целью настоящего исследования является создание и апробация новых электродных материалов на предмет пригодности применения при электрохимической очистке сточных вод от токсичных органических веществ. Материалы электродов могут быть сформированы различными методами. В данном исследовании в качестве материала электродов были использованы соединения, полученные методом свободного СВС-сжатия [11, 12], в котором сочетаются процессы горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и сдвигового высокотемпературного деформирования. Данный метод представляет собой разновидность процессов СВС для получения неорганических материалов с помощью экзотермических высокотемпературных химических реакций, протекающих в твердой фазе между исходными порошковыми компонентами [13, 14]. Метод имеет ряд достоинств по сравнению с альтернативными методами получения компактных материалов из тугоплавких соединений: синтез осуществляется за счет тепла, выделяющегося при химических реакциях, и не требует подвода дополнительной энергии для нагрева; производительность процесса в значительной степени определяется скоростью горения, которая варьируется в пределах 5-100 мм/с; продукты синтеза обладают высокой чистотой, поскольку температура горения достигает 2000-3000 °С, что способствует разложению и/или испарению примесей [15].

Высокая температура, достигаемая в технологии СВС, способствует получению, как простых, так и многокомпонентных соединений в единичной стадии процесса непосредственно в зоне горения. Дополнительным достоинством СВС-технологии

является возможность синтеза композиционных материалов, для получения которых прочими методами могут потребоваться значительные затраты и применение сложного дорогостоящего оборудования, а в некоторых случаях осуществление синтеза невозможно [16-18]. Кроме того, при получении компактных материалов традиционными методами используются специальные пресс-формы, которые должны выдерживать высокие нагрузки и температуры, что сильно удорожает и усложняет процесс, а для многих тугоплавких соединений делает его невозможным. Метод свободного СВС-сжатия лишен этого недостатка, поскольку не использует пресс-формы, а весь процесс синтеза и компактирования протекает в одну стадию за доли секунд. Кроме того, за счет регулирования технологических параметров свободного СВС-сжатия, количества и качества исходных порошковых компонентов и свойств порошковых заготовок возможно получение компактных материалов с заданной структурой, фазовым составом и физико-механическими характеристиками [19, 20].

Эти факторы делают метод свободного СВС-сжатия перспективным для получения новых электродных материалов для процессов электрохимической очистки сточных вод от токсичных органических веществ.

Экспериментальная часть

В качестве перспективных электродных материалов в настоящей работе исследованы материалы на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C, которые хорошо зарекомендовали себя как металлокерамические материалы, работающие при высоких температурах и в коррозионных средах [11, 19, 21]. Также были исследованы материалы на основе МАХ-фазы при дополнительном содержании боридной фазы TiB₂ и материалы на основе моноборида титана [22]. В работе были изучены шесть экспериментальных образцов размерами 10*50 мм, состав и характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав и физические свойства образцов материалов электродов, полученных методом СВС

Table 1 – Composition and physical properties of samples of electrode materials obtained by SHS method

№	Фазовый состав материала электрода	Электрическая проводимость, мСм
1	Ti ₃ AlC ₂ , Ti ₂ AlC, TiB ₂	28,9
2	Ti ₃ AlC ₂ , Ti ₂ AlC, TiB ₂	28,9
3	TiC, Ti ₃ AlC ₂ , TiAl ₃	26,04
4	Ti ₂ AlC, TiB ₂	33,33
5	TiC, Ti ₃ AlC ₂ , TiAl ₃	27,8
6	TiB, Ti	35,7

У образцов № 1 и 2 составы идентичные, отличаются они технологическими режимами получения. Образцы № 3 и 5 имеют идентичный набор фаз, однако в образце № 5 доля алюминия

снижена с 1,5 до 1,3 моль, что в итоге снижает количество интерметаллидной фазы $TiAl_3$ по сравнению с образцов № 3.

Фазовый состав материалов электродов определяли методом рентгеновской дифрактометрии по стандартной методике с помощью дифрактометра ДРОН-7 с использованием излучения $CuK\alpha$ (с бета-фильтром).

Результаты и их обсуждение

На рис.1 и рис.2 представлены анодные поляризационные кривые всех испытуемых электродов в децимолярных растворах Na_2SO_4 и $NaCl$. Все измерения проводили с помощью потенциостата Р-2Х относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э.), скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с.

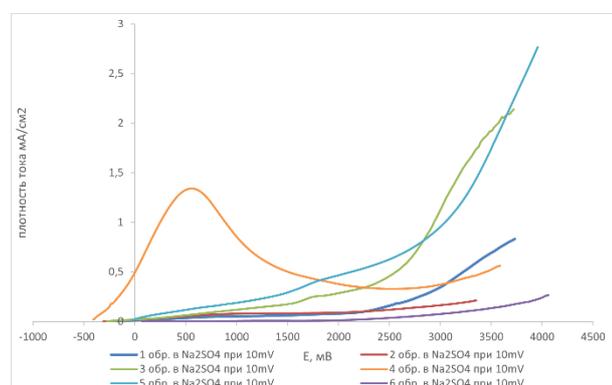


Рис. 1 – Анодные поляризационные кривые исследуемых материалов в модельном растворе $0,1MNa_2SO_4$

Fig. 1 – Anodic polarisation curves of investigated materials in the model solution of $0,1MNa_2SO_4$

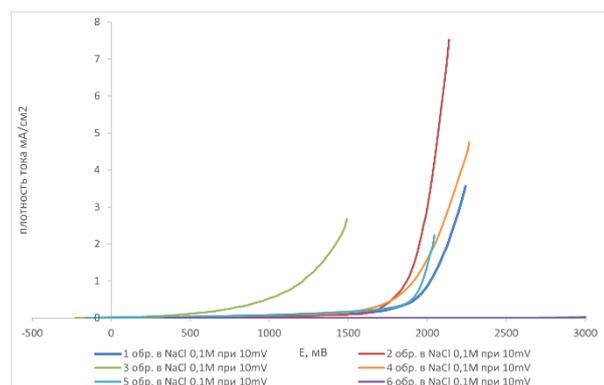


Рис. 2 – Анодные поляризационные кривые исследуемых материалов в модельном растворе $0,1MNaCl$

Fig. 2 – Anodic polarisation curves of the investigated materials in the model solution of $0,1MNaCl$

Очевидно, что наибольший сдвиг потенциала в область более положительных значений наблюдается в случае применения в качестве анода, изготовленного из образца материала №5. Подъем тока в процессе анодной поляризации наблюдается

при 2,0-2,5Вх.с.э. (для сравнения – рост тока у алмазного электрода, допированного бором, имеет место при аналогичных условиях [8,10]).

Таблица 2 – Характеристики электродов в исследуемом растворе

Table 2 – Characteristics of electrodes in the solution under study

№	$E_{стх.с.э.}$, мВ	Время поляризации, ч	Наблюдаемый эффект
4	-411,82	4	Зернограничное разрушение материала с выпадением отдельных зёрен из тела электрода, образование хлопьевидного белого осадка.
5	24,621		Зернограничное разрушение материала с выпадением отдельных зёрен из тела электрода, образование хлопьевидного белого осадка.
6	62,734		Видимые изменения отсутствуют.

Оценка результатов испытаний в т.ч. и физико-химических свойств (таблица 2), позволяет сделать заключение о перспективности применения синтезированных материалов в качестве электродов процесса электрохимической деструкции органических соединений. Согласно полученным результатам к таковым можно отнести электрод из материала №5, характеризуемого фазовым составом: TiC , Ti_3AlC_2 , $TiAl_3$.

Для оценки эффективности работы электродов проведена их апробация в процессе электрохимической деструкции фенола, содержащегося в модельном растворе состава: $Na_2SO_4 - 0,1M$, $NaCl - 2$ г/л, фенол – 0,0005 г/л.

При этом снимали спектры поглощения данного раствора до и после поляризации (электрохимической деструкции фенола). В трёхэлектродную ячейку с испытуемым образцом электродного материала заливали фиксированный объем модельного раствора – 50мл. Электролиз проводили в течение четырех часов при плотности анодного тока $250 A/m^2$. Далее снимали спектры поглощения отобранных проб электролита до и после электролиза (рис. 1,2) для оценки степени электрохимической деструкции фенола.

Зафиксированный после апробации наблюдаемый эффект отразили в таблице 2. К негативным качествам исследуемых электродов можно отнести факт разрушения в условиях длительной анодной поляризации и образование хлопьевидного белого осадка, за исключением электрода, изготовленного из образца материала №6.

Путем сравнения характеристик спектров поглощения делали заключение о степени удаления фенола и эффективности функционирования электрода в процессе электролиза.

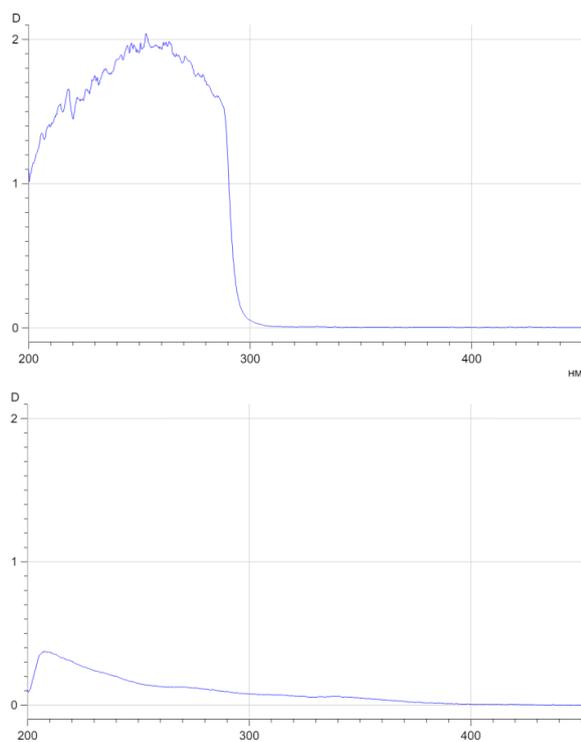


Рис. 3 – Спектры поглощения модельного фенолсодержащего раствора до (а) и после (б) электролиза с электродом из материала №5

Fig. 3 – Absorption spectra of the model phenol-containing solution before (a) and after (b) electrolysis with the electrode made of material No.5

Степень деструкции фенола в исследуемом растворе, рассчитывали по показателю оптической плотности в точке максимума спектра:

$$(D_{\text{исх}} - D_{\text{р}} / D_{\text{исх}}) \cdot 100\%,$$

где $D_{\text{исх}}$ – оптическая плотность исходного раствора, $D_{\text{р}}$ – оптическая плотность раствора, подвергнутого электролизу; при указанных условиях эта величина составила 82,1 %.

Заключение

В условиях анодной поляризации в растворах Na_2SO_4 , NaCl определены электрохимические характеристики ряда электродов из материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C , а также при дополнительном содержании боридной фазы TiB_2 и материалы на основе моноборида титана, полученные методом свободного СВС-сжатия. На основании результатов эксперимента в качестве материала электрода выбран образец под номером 5, характеризующийся фазовым составом: TiC , Ti_3AlC_2 , TiAl_3 . По данным абсорбционно-спектроскопических исследований модельного фенолсодержащего электролита определили степень деструкции фенола, достигающей в конкретных условиях более 82 %. К негативным качествам исследуемых электродов можно отнести факт разрушения в условиях длительной анодной поляризации, за исключением электрода, изготовленного из образца материала №6.

Литература

1. Е.С.Елин, *Фенольные соединения в биосфере*, СО РАН, Новосибирск, 2001, 392 с.

2. Ch. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer Science+Business Media LLC, 2010, 561 p.
3. C.A.C. Sequeira, *Environmental Oriented Electrochemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, 1994, 718 p.
4. K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, Academic Press, San Diego, 1997, 776 p.
5. E. Brillas, P.L. Cabot, J. Casado, M.A. Tarr, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, 2003, 235 – 314 p.
6. D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Springer Science+Business Media LLC, 1993, 672p.
7. C.A. Martinez-Huitle, S. Ferro, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 1324 – 1340(2006). DOI: 10.1039/b517632h.
8. C.Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer-Verlag, New York, 2010, 561p.
9. C. A. C. Sequeira, *Environmental Oriented Electrochemistry*, Elsevier Science, New York, 1994, 718p.
10. Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **39**, 11-12, 1857 – 1862(1994).DOI: 10.1016/0013-4686(94)85175-1.
11. С.Н. Гальшев, П.М. Бажин, А.М. Столин, А.Е. Сычёв, *Перспективные материалы*, **2**, 81-86 (2010).EDN: LRHJAF.
12. П.М. Бажин, А.М. Столин, А.С. Константинов, А.П. Чижиков, А.Д. Прокопец, М.И. Алымов, *Доклады Академии наук*, **488**, 3, 263-266 (2019). DOI: 10.31857/S0869-56524883263-266.
13. A. G.Merzhanov, I. P. Borovinskaya, *Doklady Akademii NaukSSSR*, **204**, 2, 366–369(1972).
14. А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро, *Наука и жизнь*, **11**, 33-35 (1984).
15. С.М. Вайцехович, *Республиканская научно-техническая конференция «Теоретические и прикладные проблемы развития наукоёмких и малотехнологичных технологий обработки металлов давлением»* (Винница, 30 мая - 1 июня 1991 г.), Винниц. политехн. ин-т., Винница, 1991, 30 с.
16. А.Г. Мержанов, *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика*, Территория, Черноголовка, 2001, 432 с.
17. А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян, *Твёрдосплавное горение*, Торус Пресс, Москва, 2007, 336 с.
- 18.С.М. Вайцехович, В.М.Михалевич, В.А. Краевский, *Порошковая металлургия*, **52**, 1-2, 3–10 (2013).
19. S.N.Galyshov, N.G.Zaripov, V.A.Popov, P.M.Bazhin, A.M. Stolin, *Composites and Nanostructures*, **14**, 2, 5-10 (2012).
20. P.M.Bazhin, D.Y.Kovalev, M.A.Luginina, O.A.Averichev, *Int. J. Self-Propag. High-TempSynth*, **25**, 1, 30-34 (2016).DOI: 10.3103/S1061386216010027.
21. А.Д.Прокопец, А.С.Константинов, А.П.Чижиков, П.М.Бажин, А.М. Столин, *Неорганические материалы*, **56**, 10, 1145-1150 (2020). DOI: 10.31857/S0002337X20100127.
22. P.Bazhin, A.Konstantinov, A.Chizhikov, A.Prokopets, A.Bolotskaia, *Mater. Today Commun.*, **25**, Article 101484(2020).DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101484.

References

1. E.S.Elin, *Phenolic compounds in the biosphere*, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 2001, 392 pp.
2. Ch. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer Science+Business Media LLC, 2010, 561 p.
3. C.A.C. Sequeira, *Environmental Oriented Electrochemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, 1994, 718 p.

4. K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, Academic Press, San Diego, 1997, 776 p.
5. E. Brillas, P.L. Cabot, J. Casado, M.A. Tarr, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, 2003, 235 - 314p.
6. D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Springer Science+Business Media LLC, 1993, 672p.
7. C.A. Martinez-Huitle, S. Ferro, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1324 - 1340(2006). DOI: 10.1039/b517632h.
8. C. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer-Verlag, New York, 2010, 561p.
9. C. A. C. Sequeira, *Environmental Oriented Electrochemistry*, Elsevier Science, New York, 1994, 718p.
10. Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, 39, 11-12, 1857 - 1862(1994). DOI: 10.1016/0013-4686(94)85175-1.
11. S.N. Galyshev, P.M. Bazhin, A.M. Stolin, A.E. Sychev, *Perspective Materials*, 2, 81-86 (2010). EDN: LRHJAF.
12. P.M. Bazhin, A.M. Stolin, A.S. Konstantinov, A.P. Chizhikov, A.D. Prokopets, M.I. Alymov, *Papers of the Academy of Sciences*, 488, 3, 263-266 (2019). DOI: 10.31857/S0869-56524883263-266.
13. A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, *Doklady Akademii NaukSSSR*, 204, 2, 366-369(1972).
14. A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, V. M. Shkuro, *Nauka i zhizn*, 11, 33-35 (1984).
15. S.M. Vaitsekhovich, *Republican scientific and technical conference 'Theoretical and applied problems of development of knowledge-intensive and low-waste technologies of metal processing by pressure'* (Vinnitsa, 30 May - 1 June 1991), Vinnitsa Polytechnic Institute, Vinnitsa, 1991, 30 p.
16. A.G. Merzhanov, *Self-propagating high-temperature synthesis: theory and practice*, Territory, Chernogolovka, 2001, 432 p.
17. A.G. Merzhanov, A.S. Mukasyan, *Solid State Combustion*, Torus Press, Moscow, 2007, 336 p.
18. S.M. Vaitsekhovich, V.M. Mikhalevich, V.A. Kraevsky, *Powder Metallurgy*, 52, 1-2, 3-10 (2013).
19. S.N. Galyshev, N.G. Zaripov, V.A. Popov, P.M. Bazhin, A.M. Stolin, *Composites and Nanostructures*, 14, 2, 5-10 (2012).
20. P.M. Bazhin, D.Y. Kovalev, M.A. Luginina, O.A. Averichev, *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth*, 25, 1, 30-34 (2016). DOI: 10.3103/S1061386216010027.
21. A.D. Prokopets, A.S. Konstantinov, A.P. Chizhikov, P.M. Bazhin, A.M. Stolin, *Inorganic Materials*, 56, 10, 1145-1150 (2020). DOI: 10.31857/S0002337X20100127.
22. P. Bazhin, A. Konstantinov, A. Chizhikov, A. Prokopets, A. Bolotskaia, *Mater. Today Commun.*, 25, Article 101484(2020). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101484.

© **В. С. Фелькер** – аспирант кафедры Технологии электрохимических производств (ТЭП), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; **Ю. Р. Полюгалов** – аспирант кафедры ТЭП, КНИТУ; **А. Д. Бажина** – канд. техн. наук, м.н.с., Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), Черногоровка, Россия, arina@ism.ac.ru; **П. А. Столин** – аспирант ИСМАН, jam47@mail.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедры ТЭП, КНИТУ, alfedr@kstu.ru; **Я. В. Ившин** – д-р хим. наук, профессор кафедры ТЭП, КНИТУ.

© **V. S. Felker** – PhD-student of the Department of Electrochemical Production Technologies (EPT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; **Yu. R. Polygalov** – PhD-student of the EPT department, KNRTU; **A. D. Bazhina** – PhD (Technical Sci.), Junior Research, A.G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science of Russian Academy of Sciences (ISMPMS), Chernogolovka, Russia, arina@ism.ac.ru; **P. A. Stolin** – PhD-student of ISMPMS, jam47@mail.ru; **A. F. Dresvyannikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the EPT department, KNRTU, alfedr@kstu.ru; **Ya. V. Ivshin** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the EPT department, KNRTU.

**М. Е. Колпаков, А. Ф. Дресвянников, Е. А. Ермолаева,
Л. Е. Калугин**

О КИНЕТИКЕ ПРОЦЕССА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ТИТАНА НИКЕЛЕМ

Ключевые слова: титан, никель, водород, гальваническое замещение, кинетика.

Гальваническое замещение является одним из перспективных методов синтеза микрочастиц металлов, позволяющим контролировать их размер и морфологию. Движущей силой процесса является разница стандартных окислительно-восстановительных потенциалов осаждаемого и растворяющегося металлов. Более отрицательный потенциал растворяющегося металла обуславливает его окисление и переход в раствор в виде ионов, в то время как ионы осаждаемого металла с более положительным потенциалом восстанавливаются на поверхности исходного металла. Этот процесс протекает самопроизвольно и не требует подвода внешнего тока. Однако, важно учитывать возможность сопряженных процессов, таких как выделение водорода, которые могут влиять на кинетику реакции и свойства получаемых материалов. В работе исследована кинетика процесса гальванического замещения титана (-1,209 В) никелем (-0,257 В) в водном растворе хлорида никеля(II) в присутствии фтороводородной кислоты. Установлено, что процесс сопровождается повышением температуры реакционной смеси, которое обусловлено экзотермической природой реакции гальванического замещения, протекающей между титаном и ионами никеля(II). Максимальный выход никеля (0,3) достигается за 150 с, при этом максимальная скорость осаждения наблюдается на 60 с от начала процесса. Параллельно изучена кинетика сопряженного выделения водорода. Максимальный объем водорода (1025 см³) образуется в течение 120 с процесса, а наивысшая скорость выделения наблюдается при достижении 40 с. Сопоставление кинетических кривых осаждения никеля и выделения водорода показало взаимосвязь этих процессов. Снижение скорости выделения водорода после 40 с объясняется изменением pH приповерхностного слоя, образованием пассивного слоя и сокращением доступной поверхности титана. Замедление осаждения никеля после 60 с связано с уменьшением активной поверхности титана вследствие образования никелевого покрытия и конкуренцией с процессом выделения водорода. Полученные результаты вносят вклад в понимание механизма гальванического замещения титана никелем и могут быть использованы для оптимизации процесса получения материалов Ti-Ni.

**M. E. Kolpakov, A. F. Dresvyannikov, E. A. Ermolaeva,
L. E. Kalugin**

ON THE KINETICS OF THE PROCESS OF GALVANIC SUBSTITUTION OF TITANIUM BY NICKEL

Keywords: titanium, nickel, hydrogen, galvanic substitution, kinetics.

The galvanic substitution method is one of the promising methods for the synthesis metal microparticles, which allows controlling their size and morphology. The driving force of the process is the difference in the standard redox potentials of the deposited and dissolving metals. A more negative potential of the dissolving metal causes its oxidation and transition into solution in the form of ions, while ions of the deposited metal with a more positive potential are reduced on the surface of the source metal. This process proceeds spontaneously and does not require an external current supply. However, it is important to take into account the possibility of coupled processes, such as hydrogen evolution, which can affect the kinetics of the reaction and the properties of the resulting materials. The kinetics of the process of galvanic replacement of titanium (-1.209 V) with nickel (-0.257 V) in an aqueous solution of nickel(II) chloride in the presence of hydrofluoric acid is studied. It was found that the process is accompanied by an increase in the temperature of the reaction mixture, which is due to the exothermic nature of the galvanic replacement reaction occurring between titanium and nickel(II) ions. The maximum nickel yield (0.3) is achieved in 150 s, while the maximum deposition rate is observed at 60 s from the beginning of the process. In parallel, the kinetics of conjugate hydrogen evolution has been studied. The maximum volume of hydrogen (1025 cm³) is formed in 120 s, and the maximum release rate is observed at 40 s. A comparison of the kinetic curves of nickel deposition and hydrogen evolution has shown the relationship of these processes. The decrease in the rate of hydrogen release after 40 s is explained by a change in the pH of the near-surface layer, the formation of a passivating layer and a decrease in the available surface of titanium. The slowdown in nickel deposition after 60 s is associated with a decrease in the active surface of titanium due to the formation of a nickel coating and competition with the hydrogen release process. The results obtained contribute to the understanding of the mechanism of galvanic replacement of titanium with nickel and can be used to optimize the process of obtaining Ti-Ni materials.

При гальваническом замещении протекают окислительно-восстановительные реакции в водных растворах между атомами одних металлов и ионами других металлов с более положительными потенциалами [1]. При химическом синтезе электроны доставляются восстановителем, гомогенно смешанным с предшественником во всей реакционной среде [2]. При электрохимическом синтезе электроны перемещаются внешним электрическим током к катоду, где предше-

ственник восстанавливается [3]. В этом случае окислительно-восстановительные превращения достигаются за счет сочетания катодного восстановления и анодного окисления, а количество участвующих электронов контролируется плотностью тока и продолжительностью процесса. Гальваническое замещение, условно находящееся между химическим синтезом и электросинтезом, предлагает альтернативный подход к получению металлических нано- и микроструктур [4].

В процессе гальванического замещения ионы восстанавливаются и осаждаются на поверхности металлов основы, а атомы основы окисляются с образованием ионов [5]. Гальваническое замещение протекает самопроизвольно, поэтому его можно использовать с широким спектром металлических матриц и солей [6]. Теоретически процесс ограничивается лишь требованием соответствующей разницы электрохимических потенциалов между двумя металлами [7]. Основанный на принципах фундаментальной химии, этот метод обеспечивает простой и универсальный подход к получению широкого спектра различных структур с контролируемым элементным составом [8].

Уникальной особенностью гальванического замещения является то, что общая форма или морфология частиц продукта имеет тенденцию повторять форму или морфологию частиц подложки, в то время как он может содержать полую внутреннюю часть, первоначально занятую подложкой, и поры, соответствующие анодным участкам [9].

Гальваническое замещение титана железом представляет значительный интерес для создания функциональных материалов Ti-Ni с уникальными магнитными, каталитическими и другими свойствами. Однако, этот процесс связан с рядом проблем, требующих детального изучения.

Другой важной проблемой является сопряженное выделение водорода, сопровождающее реакцию гальванического замещения [10]. Выделение водорода может влиять на морфологию образующихся частиц Ti-Ni, их размер и распределение по размерам, а также на фазовый состав получаемого материала [11].

Целью данной работы является исследование кинетики процесса гальванического замещения титана никелем, включая сопряженное выделение водорода.

При протекании процессов ионизации титана, выделения никеля и водорода можно констатировать изменение температурного режима. В ходе редокс-процесса (рис.1) выделяются три основных участка: индукционный период, основной этап процесса (характеризующейся ионизацией титана, гидратацией его ионов, выделением металлического никеля), заключительный период [12]. Из рис.1 следует, что в результате саморазогрева суспензии в растворе 0,50 M NiCl₂ температура повышается с 25 до 60 °С.

Повышение температуры реакционной смеси обусловлено экзотермической природой реакции гальванического замещения, протекающей между титаном и ионами никеля(II).

Титан, будучи более активным металлом, чем никель, вытесняет никель из раствора его соли. Это окислительно-восстановительная реакция, где титан окисляется (отдает электроны), а ионы никеля восстанавливаются (принимают электроны) и осаждаются на поверхности титана в виде металлического никеля.

Выделяющаяся в процессе гальванического замещения энергия превращается в тепловую, что и приводит к росту температуры реакционной смеси [13]. Чем интенсивнее идет реакция (например, при большей концентрации реагентов, более развитой поверхности титана), тем больше тепла выделяется и тем значительнее повышение температуры [14].

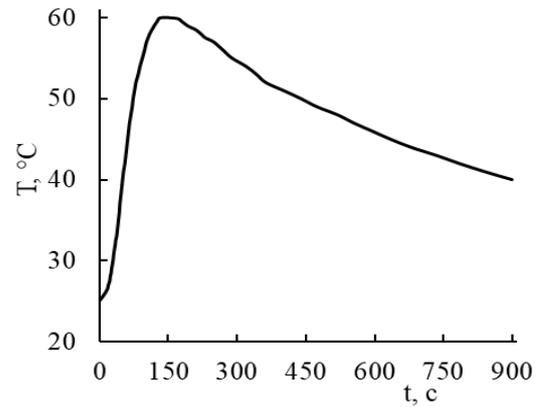


Рис. 1 – Изменение температуры реакционной среды (Ti | 0,50 M NiCl₂ + 0,90 M HF)

Fig. 1 – Temperature variation of the reaction medium (Ti | 0,50 M NiCl₂ + 0,90 M HF)

Сопоставление интегральной и дифференциальной кривых выделения металлического никеля в ходе гальванического замещения позволяет получить более полную картину кинетики процесса (рис.2). Достижение максимальной скорости на 60 с процесса, в то время как максимальный выход никеля (0,3) достигается только на 150 с, свидетельствует о значительном снижении скорости реакции после 60 с. Интенсивное растворение титана на анодных участках и одновременный рост никеля на катодных участках поверхности частиц титана приводят к уменьшению площади активной поверхности, на которой протекает реакция. Возрастающая форма интегральной кривой указывает на быструю начальную стадию реакции с последующим торможением из-за затрудненной диффузии ионов никеля к поверхности титана. Форма дифференциальной кривой указывает на сложный механизм реакции, включающий несколько стадий.

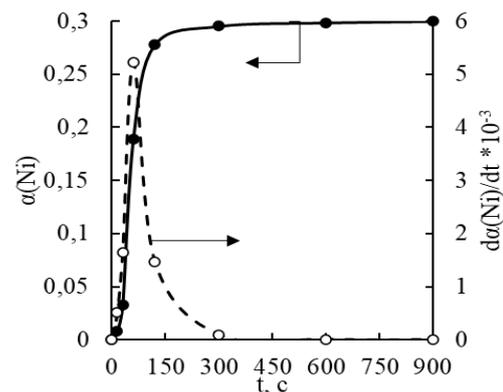


Рис. 2 – Кинетические кривые (интегральная и дифференциальная) выделения элементарного никеля в ходе гальванического замещения

Fig. 2 – Kinetic curves (integral and differential) of elemental nickel release during galvanic substitution

Выделение водорода является конкурирующим процессом по отношению к осаждению никеля и понимание его кинетики крайне важно для управления процессом в целом [15].

Интегральная кривая сопряженного выделения водорода в реакционной смеси носит возрастающий характер и стремится к предельному значению, равному 1025 см^3 (рис.3). Достижение этого значения в течение 120 с свидетельствует о том, что к этому моменту выделение водорода практически прекращается.

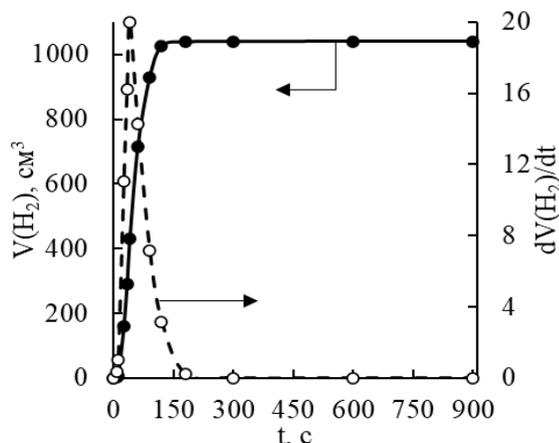


Рис. 3 – Кинетика сопряженного выделения водорода в реакционной смеси (Ti | 0,50 M NiCl₂ + 0,90 M HF)

Fig. 3 – Kinetics of conjugated hydrogen evolution in the reaction mixture (Ti | 0,50 M NiCl₂ + 0,90 M HF)

Дифференциальная кривая выделения водорода отражает максимальное значение скорости, равное $20 \text{ см}^3/\text{с}$, которое наблюдается через 40 с от начала процесса (рис.3). По мере протекания реакции площадь поверхности титана, доступная для реакции выделения водорода, уменьшается, что приводит к уменьшению скорости их восстановления и выделения в виде газа. Кроме того, адсорбция водорода на поверхности выделившегося никеля может замедлить дальнейшее выделение водорода.

Сопоставление кинетических данных по выделению никеля и водорода показывает, что максимальная скорость выделения водорода достигается раньше, чем максимальная скорость осаждения никеля (рис.4), а процесс осаждения никеля продолжается дольше, чем активное выделение водорода. Это говорит о том, что хотя начальные стадии обоих процессов перекрываются во времени, в дальнейшем они развиваются по-разному. Снижение скорости осаждения никеля после 60 с, вероятно, связано с уменьшением активной поверхности титана из-за образования слоя никеля и, возможно, с конкурирующим процессом выделения водорода, который также замедляется после 40 с, вероятно, из-за истощения ионов водорода в приповерхностном слое.

Таким образом, установлено, что кинетика осаждения никеля и выделения водорода при гальваническом замещении на микрочастицах титана взаимосвязаны. Начальные стадии обоих процессов протекают параллельно, однако далее скорость обоих процессов снижается, причем по одинаковой причине. Для процессов выделения никеля и водорода это может быть связано с сокращением доступной поверхности титана.

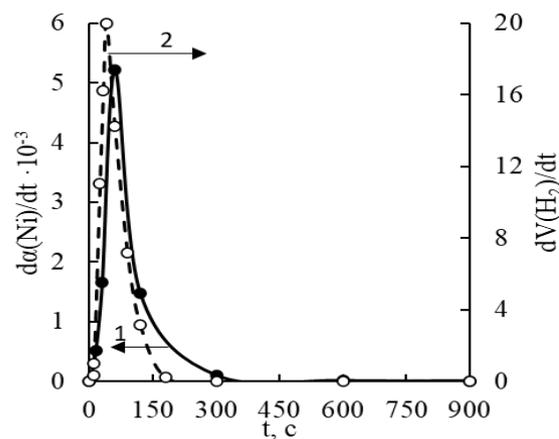


Рис. 4 – Динамика гальванического замещения никеля (1) и сопряженного выделения водорода (2)

Fig. 4 – Dynamics of galvanic substitution of nickel (1) and conjugated hydrogen emission (2)

Исследование кинетики гальванического замещения титана никелем расширяет фундаментальные знания в области электрохимии и химии материалов, а также позволит в дальнейшем разработать более эффективные методы синтеза микрочастиц Ti-Ni. Полученные данные могут быть использованы для развития теоретических моделей и более полного понимания механизмов гальванического замещения в целом.

Экспериментальная часть

Исходными реагентами служили микрочастицы металлического титана (ПТМ-1) и водный раствор хлорида никеля (0,50 M). Для удаления оксидной пленки с поверхности титана и инициирования процесса гальванического замещения использовали HF (0,90 M).

Кинетику контактного выделения никеля на дисперсном титане исследовали методом отбора проб реакционной смеси с последующим количественным определением ионов никеля комплексонометрическим титрованием. Кинетику сопряженного выделения водорода изучали путем измерения объема выделившегося водорода за определенные промежутки времени. Измерение температуры реакционной смеси осуществляли с помощью контактного термометра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008). Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета.

Литература

1. B. Zhao, Y. Li, Q. Zeng, L. Wang, J. Ding, R. Zhang, R. Che, *Small*, **16**, 40, 2003502 (2020).
2. P. Szczyglewska, A. Feliczyk-Guzik, I. Nowak, *Molecules*, **28**, 13, 4932 (2023).

3. L. Rodriguez-Sanchez, M.C. Blanco, M.A. Lopez-Quintela, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 41, 9683-9688 (2000).
4. H. Cheng, C. Wang, D. Qin, Y. Xia, *Acc. Chem. Res.*, **56**, 900-909 (2023).
5. F. Merkoci, J. Patarroyo, L. Russo, J. Piella, A. Genc, J. Arbiol, N.G. Bastus, V. Puntès, *Mater. Today Adv.*, **5**, 100037 (2020).
6. T.L. Nguyen, D. Park, J. Hur, H.B. Son, M.S. Park, S.G. Lee, J.H. Kim, I.T. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **429**, 218-224 (2018).
7. A. Papaderakis, N. Pliatsikas, P. Patsalas, D. Tsiplakides, S. Balomenou, A. Touni, S. Sotiropoulos, *J. Electroanal. Chem.*, **808**, 21-27 (2018).
8. V.V. Pham, V.-T. Ta, C. Sunglae, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 18, 13192-13197 (2017).
9. F.B. Holde, P. Sebastian-Pascual, K.N. Dalby, E. Gomez, M. Escudero-Escribano, *Electrochim. Acta*, **467**, 143058 (2023).
10. M.J. Kriegel, M.H. Wetzel, A. Treichel, O. Fabrichnaya, D. Rafaja, *Calphad*, **74**, 102322 (2021).
11. J. Zhao, J. Wang, Y. Wang, J. Zhang, E. Luo, B. Lv, T. Hu, J. Jia, *Nanoscale*, **16**, 7031-7040 (2024).
12. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Е.А. Ермолаева, *Журн. физ. химии*, **96**, 2, 215-221 (2022).
13. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Е.А. Ермолаева, *Неорган. материалы*, **56**, 3, 261-265 (2020).
14. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Е.А. Ермолаева, *Журн. физ. химии*, **97**, 10, 1421-1429 (2023).
15. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, *Журн. физ. химии*, **92**, 5, 737-740 (2018).
2. P. Szczyglewska, A. Feliczak-Guzik, I. Nowak, *Molecules*, **28**, 13, 4932 (2023).
3. L. Rodriguez-Sanchez, M.C. Blanco, M.A. Lopez-Quintela, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 41, 9683-9688 (2000).
4. H. Cheng, C. Wang, D. Qin, Y. Xia, *Acc. Chem. Res.*, **56**, 900-909 (2023).
5. F. Merkoci, J. Patarroyo, L. Russo, J. Piella, A. Genc, J. Arbiol, N.G. Bastus, V. Puntès, *Mater. Today Adv.*, **5**, 100037 (2020).
6. T.L. Nguyen, D. Park, J. Hur, H.B. Son, M.S. Park, S.G. Lee, J.H. Kim, I.T. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **429**, 218-224 (2018).
7. A. Papaderakis, N. Pliatsikas, P. Patsalas, D. Tsiplakides, S. Balomenou, A. Touni, S. Sotiropoulos, *J. Electroanal. Chem.*, **808**, 21-27 (2018).
8. V.V. Pham, V.-T. Ta, C. Sunglae, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 18, 13192-13197 (2017).
9. F.B. Holde, P. Sebastian-Pascual, K.N. Dalby, E. Gomez, M. Escudero-Escribano, *Electrochim. Acta*, **467**, 143058 (2023).
10. M.J. Kriegel, M.H. Wetzel, A. Treichel, O. Fabrichnaya, D. Rafaja, *Calphad*, **74**, 102322 (2021).
11. J. Zhao, J. Wang, Y. Wang, J. Zhang, E. Luo, B. Lv, T. Hu, J. Jia, *Nanoscale*, **16**, 7031-7040 (2024).
12. A. F. Dresvyannikov, M. E. Kolpakov, E.A. Ermolaeva, *Zhurn. fiz. chemii*, **96**, 2, 215-221 (2022).
13. A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, E.A. Ermolaeva, *Inorganic Materials*, **56**, 3, 261-265 (2020).
14. A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, E.A. Ermolaeva, *Russian J. of Physical Chemistry*, **97**, 10, 1421-1429 (2023).
15. A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, *Russian J. of Physical Chemistry*, **92**, 5, 737-740 (2018).

References

1. B. Zhao, Y. Li, Q. Zeng, L. Wang, J. Ding, R. Zhang, R. Che, *Small*, **16**, 40, 2003502 (2020).

© **М. Е. Колпаков** – д-р хим. наук, профессор кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХСМК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, KolpakovME@corp.knrtu.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой Технологии электрохимических производств (ТЭП), КНИТУ, alfedr@kstu.ru; **Е. А. Ермолаева** – канд. хим. наук, доцент кафедры АХСМК, КНИТУ; **Л. Е. Калугин** – канд. хим. наук, ассистент кафедры ТЭП, КНИТУ.

© **М. Е. Kolpakov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management (ACCQM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, KolpakovME@corp.knrtu.ru; **A. F. Dresvyannikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the Electrochemical Production Technologies (EPT) department, KNRTU, alfedr@kstu.ru; **E. A. Ermolaeva** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the ACCQM department, KNRTU; **L. E. Kalugin** – PhD (Chemical Sci.), Assistant of the EPT department, KNRTU.

А. В. Бусарев, А. С. Селюгин, Е. Ю. Ермилова

ОЧИСТКА МАЗУТОСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ КОТЕЛЬНЫХ В ГИДРОЦИКЛОННО – ФИЛЬТРОВАЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ

Ключевые слова: мазутосодержащие стоки, котельная, установка, технологическая схема, нефтепродукты, очистка.

Несмотря на переход большинства котельных на газовое топливо, мазут все же используется в качестве резервного топлива для большинства крупных и средних ТЭС. Однако, частенько для слива мазута из автоцистерн и железнодорожного транспорта требуется его разогрев для уменьшения вязкости. Чаще всего разогрев осуществляется паром, который постепенно конденсируется в емкостях хранения мазута. Поэтому проблема утилизации и очистки таких нефтесодержащих стоков является актуальной как для малых котельных, так и для больших объемов стоков ТЭС. В связи с этим, данные исследования заключаются, в первую очередь, в развитии методов очистки мазутосодержащих стоков, формирующихся в котельных промышленных предприятий. Кроме того, локальные очистные сооружения позволяют решать экологическую проблему очистки таких стоков. Целью работы явилось рассмотрение методов очистки сточных вод и разработка схемы локальных установок очистки мазутосодержащих стоков котельных, находящихся непосредственно на территории промпредприятий. При решении поставленных задач применялись методы анализа имеющихся ранее результатов, сравнение и экспериментальные исследования. В статье приведены данные по составу мазутосодержащих сточных вод, рассмотрены методы очистки данных вод, представлена технология обработки мазутосодержащих стоков в гидроциклонно-фильтровальной станции. Результаты эксперимента показали, что для очистки стоков из резервуаров-хранилищ мазута котельной следует использовать гидроциклон GC-75, который имеет достаточно высокую эффективность очистки, а также высокую производительность. На основании полученных результатов были сделаны выводы о том, что схема очистки «напорный гидроциклон-сверхскорый фильтр» доказала свою работоспособность.

A. V. Busarev, A. S. Selyugin, E. Yu. Ermilova

PURIFICATION OF FUEL OIL-CONTAINING BOILER WASTEWATER IN A HYDROCYCLONE-FILTERING UNIT

Keywords: fuel oil-containing wastewater, boiler house, unit, process flow chart, petroleum products, purification.

Despite the transition of most boiler houses to gas fuel, fuel oil is still used as a reserve fuel for most large and medium thermal power plants. However, often for draining fuel oil from tank trucks and rail transport it is necessary to heat it up to reduce viscosity. Most often, heating is carried out with steam, which gradually condenses in fuel oil storage tanks. Therefore, the problem of disposal and purification of such oil-containing wastewater is relevant both for small boiler houses and for large volumes of wastewater from thermal power plants. In this regard, these studies consist, first of all, in the development of methods for cleaning fuel oil-containing wastewater generated in boiler houses of industrial enterprises. In addition, local treatment facilities will help solve the environmental problem of cleaning such wastewater. The purpose of the work was to consider wastewater treatment methods and develop a scheme of local installations for cleaning fuel oil-containing wastewater from boiler houses located directly on the territory of industrial enterprises. In solving the tasks, the methods of analyzing previously available results, comparison and experimental studies were used. The article presents data on the composition of fuel oil-containing wastewater, considers methods for cleaning these waters, and presents a technology for processing fuel oil-containing wastewater in a hydrocyclone-filter station. The results of the experiment showed that a GC-75 hydrocyclone should be used to clean wastewater from boiler house fuel oil storage tanks, which has a fairly high cleaning efficiency and high productivity. Based on the results obtained, it was concluded that the "pressure hydrocyclone-super-fast filter" cleaning scheme has proven its efficiency.

Введение

Практически каждое промышленное предприятие имеет на своей территории котельные, обеспечивающие их горячей водой и острым паром. В качестве топлива большинство этих котельных используют природный газ [1]. Однако в качестве резервного топлива до сих пор применяется мазут [2-4]. Более того, в тех районах, где отсутствуют магистральные газопроводы (север РФ, Якутия, Дальний Восток), мазут играет роль основного топлива. В процессе перекачки мазута применяется пар для нагрева этого вида топлива [5,6]. Пар повышает температуру мазута, что позволяет сливать его в резервуары-хранилища. В процессе хранения топливного мазута сконцентрировавшийся пар образует в резервуарах-хранилищах водяную подушку, которую необходимо отделить от

него при подаче мазута в котлы. Таким образом, в котельных формируется нефтесодержащие сточные воды (НСВ), сброс которых в системы водоотведения населённых пунктов, где расположены котельные, невозможен, т.к. поступление НСВ на городские сооружения биологической очистки хозяйственно-бытовых стоков приводит к выходу данных сооружений из строя [7-9].

Концентрация мазута в воде, сбрасываемой из емкостей для его хранения, достигает 3-10 г/л, а взвеси 0,2-1 г/л [7,9]. По данным [10] содержание мазута в них не превышает 0,5-15 г/л, а взвеси – 0,1-0,5 г/л.

Количество НСВ, образующихся в резервуарах-хранилищах котельных, в среднем составляет 0,05 м³ на тонну мазута, который находится в этих ёмкостях.

Мазутосодержащие стоки очищаются механически, физико – химически и биологически [11,12]. Они

механически обрабатываются в отстойниках различных конструкций, разных фильтрах и гидроциклонах [7,9-10].

Для очистки мазутосодержащих стоков применяется коагуляция, флотация, ультрафильтрация и сорбция [10,11]. Биохимическое окисление мазутосодержащих стоков производится в биологических прудах [10,11].

По данным Казанского государственного архитектурно-строительного университета (КГАСУ) содержание мазута в мазутосодержащих стоках не превышает 1-3 г/л, а взвешенных веществ 0,1-0,2 г/л. Часто в этих стоках вообще отсутствуют твердые взвешенные вещества.

В КГАСУ очистку мазутосодержащих стоков проводят в аппаратах типа БГО самой разной производительности [7,9,13]. В состав этих установок входят батареи напорных цилиндрических гидроциклонов, а также горизонтальные или вертикальные отстойники различных конструкций, работающие в напорном или самотечном режиме.

В этих агрегатах содержание мазута сокращается с 1-3 г/л до 0,01-0,05 г/л, а взвеси с 0,1-0,2г/л до 0,02-0,05г/л.

Дальнейшее совершенствование конструкции установок БГО привело к появлению агрегатов типа БГКО [14] в которых для укрупнения капель нефтепродуктов в воде дополнительно используется энергия закрученных потоков, возникающих в цилиндрических камерах, установленных на верхних и нижних сливах напорных гидроциклонов. БГКО уменьшает концентрацию нефтепродуктов с 0,5-3 г/л до 0,06 г/л, а взвеси – с 0,2 до 0,05 г/л [14].

В КГАСУ также создан аппарат обработки мазутосодержащих стоков нефтебаз [13]. В него входят тонкослойная нефтеловушка, батарея гидроциклонов, а также скорые напорные фильтры с двухслойной зернистой загрузкой. Нефтеловушка работает в безнапорном режиме. Далее мазутосодержащие стоки проходят глубокую очистку в гидроциклонно-фильтровальной установке. Мазутосодержащие стоки с верхнего слива гидроциклонов возвращаются в нефтеловушку. Очищенная вода из установки используется для технических нужд нефтебазы. Промывка напорных фильтров осуществляется фильтром. Описанная выше технология снижает содержание мазута с 0,5 до 0,005 г/л, а взвеси с 0,1 до 0,005 г/л [14].

В связи с вышесказанным, целью работы явилось изучение эффективности работы гидроциклонно-фильтровальной станции для очистки мазутосодержащих стоков в установке блок гидроциклон-сверхскоростной фильтр, и установление возможности использования локальной установки на основе сооружений напорный гидроциклон и сверхскоростной фильтр для очистки нефтесодержащих стоков котельных непосредственно на территории предприятий, где они размещены.

Материалы и методы исследования

К основным методам научного исследования, используемым при написании данной работы, можно отнести:

- сбор и анализ литературных источников;

- анализ ранее разработанных аналогичных установок;

- экспериментальные исследования разработанной установки с целью определения эффективности работы.

Результаты и обсуждение

Для очистки мазутосодержащих стоков КГАСУ предлагается следующая технология (см. рис.1).

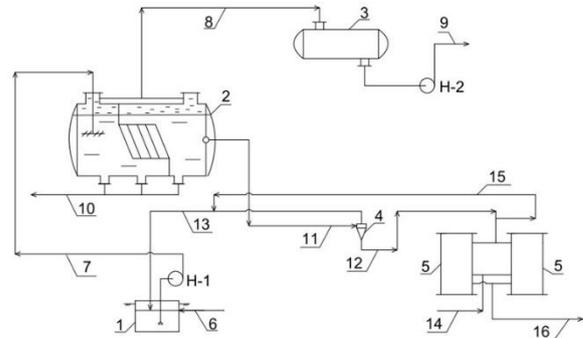


Рис. 1 – Схема установки очистки стоков из резервуаров-хранилищ топливного мазута: 1 – резервуар для сбора сточной воды; 2 – напорный горизонтальный тонкослойный отстойник; 3 – резервуар для уловленных нефтепродуктов; 4 – батарея напорных цилиндрических гидроциклонов; 5 – автоматизированная сверхскоростная фильтровальная станция (АСФС); 6 – подача стоков на очистку; 7 – подача стоков в отстойник; 8 – отвод нефтепродуктов из отстойника; 9 – перекачка нефтепродуктов на утилизацию; 10 – отвод осадка из отстойника; 11 – подача стоков в гидроциклоны; 12 – подача стоков из нижних сливов гидроциклонов в АСФС; 13 – отвод стоков из верхних сливов гидроциклонов в резервуар 1; 14 – подача сжатого воздуха в АСФС; 15 – отвод промывной воды из АСФС; 16 – отвод очищенной воды в систему технического водоснабжения котельной

Fig. 1 – Scheme of the installation for treatment of effluent from fuel oil storage tanks: 1 - tank for waste water collection; 2 - pressure horizontal thin-layer settling tank; 3 - tank for captured oil products; 4 - battery of pressure cylindro-conical hydrocyclones; 5 - automated superfast filtering station (ASFS); 6 - supply of waste water for treatment; 7 - supply of waste water to the settling tank; 8 - withdrawal of oil products from the settling tank; 9 - pumping of oil products for utilisation; 10 - sludge removal from the settling tank; 11 - supply of effluent to hydrocyclones; 12 - supply of effluent from the lower drains of hydrocyclones to the ASFS; 13 - discharge of effluent from the upper drains of hydrocyclones to tank 1; 14 - supply of compressed air to the ASFS; 15 - discharge of wash water from the ASFS; 16 - discharge of treated water to the technical water supply system of the boiler house

Концентрация мазута в стоках котельных по данной технологии может быть сокращена с 0,5-1 до 0,005-0,01 г/л, а взвеси – с 0,1 до 0,005 г/л.

Опытная гидроциклонно–фильтровальная станция изображена на рис.2. Размерные параметры напорных гидроциклонов приведены в табл.1.

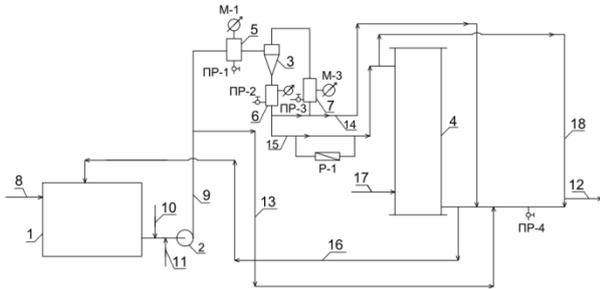


Рис. 2 – Опытная гидроциклонно –фильтровальная станция: 1 – резервуар для исходной воды; 2 – насос; 3 – напорный цилиндрикоконический гидроциклон; 4 – модель сверхскоростного напорного фильтра; 5 – стабилизирующая поток ёмкость; 6 – напорная ёмкость нижнего слива; 7 – напорная ёмкость верхнего слива

Fig. 2 – Experimental hydrocyclone-filter station: 1 - reservoir for initial water; 2 - pump; 3 - pressure cylindro-conical hydrocyclone; 4 - model of superfast pressure filter; 5 - flow stabilising tank; 6 - pressure tank of lower drain; 7 - pressure tank of upper drain.

Таблица 1 – Геометрические характеристики напорных гидроциклонов

Table 1 – Geometric characteristics of pressure hydrocyclones

Марка	D, мм				α, град	Hц, мм	Hобщ, мм
	гидроциклона	патрубка					
		входного	верхнего	нижнего			
GC-40	40	15	15	10	5	15	525
GC-75	75	15	20	18	5	15	730
GC-100	100	20	20	15	5	20	1100

Ёмкость 5 стабилизирует поток НСВ, который подается в напорный гидроциклон 3. Она имеет манометр М-1 для измерения давления на входе в этот аппарат и пробоотборник ПР-1 для отбора проб исходной воды. В резервуар 1 по линии 3 поступает водопроводная вода, которая насосом 2 по трубопроводу 9 подается в напорный гидроциклон 3. Во всасывающую линию насоса 2 по трубопроводу 10 подаются нефтепродукты, а по трубопроводу 11 – суспензия.

По трубопроводу 12 вода может сбрасываться в производственную канализацию, избыток воды, подаваемой в гидроциклон 3, отводится в канализацию по линии 13. Избыток воды, подаваемой в модель сверхскоростного фильтра 4, отводится в канализацию по линии 14. Эта же линия используется для отвода НСВ из верхнего слива гидроциклона 3. Вода с нижнего слива гидроциклона 3 подается в модель сверхскоростного фильтра 4 по линии 15. На ней установлен расходомер Р-1, который позволяет регулировать начальную скорость фильтрования (V₀) в модели фильтра 4. Очищенная вода по линии 16 отводится в резервуар 1. Модель 4 промывается водопроводной водой. По воздухопроводу 17 в нее подается сжатый воздух. По линии 18 в канализацию сбрасывается промывная вода.

Температура сточной воды определялась термометром с ценой деления 0,1°С. Концентрация нефтепродуктов в сточной воде измерялась фотоколориметрическим способом [13]. Содержание взвеси в нефтесодержащих стоках определялось весовым методом [13].

Эффект очистки стоков от нефтепродуктов Э_н, %, определялся по формуле [15]:

$$Э_n = \frac{C_{н}^{исх} - C_{н}^{оч}}{C_{н}^{исх}} \times 100, \quad (1)$$

где C_н^{исх} – содержание мазута в воде, поступающей на очистку, мг/л; C_н^{оч} – его концентрация в очищенной воде, мг/л.

Эффект очистки сточной воды от взвеси Э_{в.в.}, %, определялся по формуле [15]:

$$Э_{н.в.} = \frac{C_{в.в.}^{исх} - C_{в.в.}^{оч}}{C_{в.в.}^{исх}} \times 100 \quad (2)$$

где C_{в.в.}^{исх} – концентрация взвешенных веществ в исходной воде, мг/л; C_{в.в.}^{оч} – концентрация взвешенных веществ в очищенной воде, мг/л.

Анализ результатов опытов, представленных в таблицах 2-4, показал:

1. Концентрация мазута в исходной воде, поступающей на очистку, достигает 0,047- 0,054 г/л; в то время, как в обработанной по схеме «напорный гидроциклон-сверхскоростной фильтр», снижается до 0,003-0,008 г/л.

2. Концентрация взвеси в мазутосодержащих стоках не превышает 0,009-0,013 г/л, а в воде на выходе из гидроциклонно–фильтровальной станции уменьшается до 0,004-0,006 г/л.

3. Температура НСВ не превышает +23,8... +24,5°С.

4. Концентрация нефтепродуктов в воде с верхнего слива гидроциклонов достигает 0,109-0,134 г/л, а взвешенных веществ составляет 0,003-0,006 г/л.

5. Эффект очистки по нефтепродуктам при начальной обработке НСВ в гидроциклоне GC-40 составляет 90-94%, гидроциклоне GC-75 – 89-92%, а в гидроциклоне GC-100 – 83-86%.

6. Эффект очистки по взвеси при начальной обработке НСВ в гидроциклоне GC-40 составляет 45-53%, гидроциклоне GC-75 – 44-58%, а в гидроциклоне GC-100 – 54-60%.

Таблица 2 – Результаты испытаний параметров установок

Table 2 – Test results of plant parameters

Марка	T, °C	P, МПа		V ₀ , м/ч
		на входе в гидроциклон	На сливах гидроциклона	
GC-40	24,2	0,3	0,1	25
		0,3	0,2	
	24,3	0,4	0,1	
		0,4	0,2	
	24,1	0,5	0,2	
		0,5	0,3	
GC-75	23,8	0,3	0,1	25
		0,3	0,2	
	23,9	0,4	0,1	
		0,4	0,2	
	24,0	0,5	0,2	
		0,5	0,3	
GC-100	24,5	0,3	0,1	25
		0,3	0,2	
	24,3	0,4	0,2	
		0,4	0,3	
	23,9	0,5	0,2	
		0,5	0,3	

Таблица 3 – Концентрация нефтепродуктов и эффективность очистки на экспериментальных установках

Table 3 – Concentration of petroleum products and cleaning efficiency at experimental installations

Марка	Концентрация нефтепродуктов, мг/л				Эн, %
	в исходной воде	в верхнем сливе гидроциклона	в нижнем сливе гидроциклона	в очищенной воде	
GC-40	52	119	19	5	90
	50	125	19	4	92
	49	110	18	5	90
	51	111	18	4	92
	53	122	19	4	92
	48	131	17	3	94
GC-75	54	132	21	6	89
	51	117	19	5	90
	47	109	16	4	91
	48	115	17	4	92
	52	122	20	4	92
	50	126	19	4	92
GC-100	50	115	20	8	84
	53	134	21	8	85
	49	122	19	7	86
	48	127	19	8	83
	47	130	18	8	83
	50	119	20	7	86

Таблица 4 – Концентрация нефтепродуктов и эффективность очистки на экспериментальных установках

Table 4 – Concentration of petroleum products and cleaning efficiency at experimental installations

Марка	Концентрация взвешенных веществ, мг/л				Эвв, %
	в исходной воде	в верхнем сливе гидроциклона	в исходной воде	в верхнем сливе гидроциклона	
GC-40	11	5	11	5	11
	12	6	12	6	12
	10	4	10	4	10
	13	6	13	6	13
	11	5	11	5	11
	12	5	12	5	12
GC-75	10	4	10	4	10
	9	4	9	4	9
	12	4	12	4	12
	13	6	13	6	13
	11	4	11	4	11
	12	5	12	5	12
GC-100	12	5	12	5	12
	11	4	11	4	11
	10	3	10	3	10
	12	4	12	4	12
	11	4	11	4	11
	13	5	13	5	13

Заключение

В результате испытаний было установлено:

1. Эффект очистки по нефтепродуктам при начальной обработке НСВ в гидроциклоне GC-40 составляет 90-94%, гидроциклоне GC-75 – 89-92%, а в гидроциклоне GC-100 – 83-86%.

2. Эффект очистки по взвеси при начальной обработке НСВ в гидроциклоне GC-40 составляет 45-53%, гидроциклоне GC-75 – 44-58%, а в гидроциклоне GC-100 – 54-60%.

Таким образом, для очистки стоков из резервуаров-хранилищ мазута котельной следует использовать гидроциклон GC-75, который имеет достаточно высокую эффективность очистки, а также высокую производительность.

Иными словами, выдвинутая изначально гипотеза, об эффективности использования схемы «напорный гидроциклон – сверхскоростной фильтр» для очистки нефтесодержащих стоков котельных, доказала свою работоспособность.

Литература

1. М.А. Таймаров, Ю.В. Лавирко, *Известия КГАСУ*, 2021, № 3 (57), 50–60.
2. Д.А. Тараскин, Д.В. Кузнецов, Н.С. Ларин, *Научный электронный журнал Меридиан*, 2020, № 7(41), С. 306-308.
3. Р.Г. Ахтямов, Н.А. Мещерякова, *Техногенная и природная безопасность. Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции*, Саратов, 27–28 октября 2021

- года. Саратов: ООО «Центр социальных агроинноваций СГАУ», 2021, С. 360-364.
4. Р.З. Рахимов, *Известия КГАСУ*, 2022, 3 (61), 67-74.
 5. В.И. Моисеев, Т.А. Комарова, А.В. Жебанов, Актуальные проблемы современного транспорта, 2023, № 2(12), С. 41-50.
 6. М.А. Таймаров, Ю.В. Лавирко, *Известия КГАСУ*, 2019, №3(49), 147-153.
 7. А.В. Бусарев, А.С. Селюгин, Л.Р. Хисамеева, Н.О. Шинкарев, *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 2017, № 12-2, С. 223-227.
 8. A. Basile, A. Cassano, M.R. Rahimpour, M.A. Makarem *Advanced Technologies in Wastewater Treatment. Oily Wastewaters*. Elsevier, 2023, 526 p.
 9. А.В. Бусарев, И.Г. Шешегова, Р.Н. Зинатуллин, *Современные проблемы и перспективы развития строительства, теплогазоснабжения и энергообеспечения: Материалы XIV Национальной конференции с международным участием*, Саратов, 25–26 апреля 2024 года. – Саратов: Саратовский государственный университет генетики, биотехнологии и инженерии имени Н.И. Вавилова, 2024, 45-49.
 10. *Канализация населенных мест и промышленных предприятий: справочник проектировщика* / Под ред. В. Н. Самохина, М.: Стройиздат, 1981, 639 с.
 11. В.И. Кичигин, *Водоотводящие системы промышленных предприятий*. М., ЛитРес, 2016, 657 с.
 12. В.С. Дикаревский, И.И. Караваев, И.И. Краснянский. *Канализационные очистные сооружения железнодорожного транспорта*, М: Транспорт, 1973, 283 с.
 13. А.В. Бусарев, А.С. Селюгин, Л.Р. Хисамеева, А.М. Зубарев, *Энергосбережение и водоподготовка*, 2022, № 4 (138), С. 28-34.
 14. А.А. Адельшин, А.Б. Адельшин, Н.С. Урмитова, *Гидродинамическая очистка нефтепромышленных сточных вод на основе применения закрученных потоков*. Казань, КГАСУ, 2011. 245 с.
 15. Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов, В.И. Калицун, *Примеры расчетов канализационных сооружений*. М., Альянс, 2008. 255 с.
 2. D.A. Taraskin, D.V. Kuznetsov, N.S. Larin, *Scientific Electronic Journal Meridian*, 2020, No. 7(41), P. 306-308.
 3. R.G. Akhtyamov, N.A. Meshcheryakova, *Technogenic and natural safety*, Proceedings of the VI All-Russian Scientific and Practical Conference, Saratov, 27-28 October 2021. Saratov: ООО 'Centre of Social Agroinnovations of SGAU', 2021, P. 360-364.
 4. R.Z. Rakhimov, *Izvestiya KGAU*, 2022, 3 (61), 67-74.
 5. V.I. Moiseev, T.A. Komarova, A.V. Zhebanov, *Actual Problems of Modern Transport*, 2023, No. 2 (12), P. 41-50.
 6. M.A. Taimarov, Y.V. Lavirko, *Izvestiya KGASU*, 2019, No. 3(49), 147-153.
 7. A.V. Busarev, A.S. Selyugin, L.R. Hisameeva, N.O. Shinkarev, *International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2017, No. 12-2, P. 223-227.
 8. A. Basile, A. Cassano, M.R. Rahimpour, M.A. Makarem *Advanced Technologies in Wastewater Treatment*. In *Wastewaters*. Elsevier, 2023, 526 p.
 9. A.V. Busarev, I.G. Sheshhegova, R.N. Zinatullin, *Modern problems and prospects of development of construction, heat and gas supply and energy supply: Proceedings of the XIV National Conference with international participation*, Saratov, 25-26 April 2024. - Saratov: Saratov State University of Genetics, Biotechnology and Engineering named after N.I. Vavilov, 2024, 45-49.
 10. *Sewerage of settlements and industrial enterprises: a designer's handbook* / Under ed. V. N. Samokhin, M. N. Samokhin, M. Stroyizdat, 1981, 639 p.
 11. V.I. Kichigin, *Water drainage systems of industrial enterprises*. М., LitRes, 2016, 657 p.
 12. V.S. Dikarevsky, I.I. Karavaev, I.I. Krasnyansky. *Sewage treatment facilities of railway transport*, M: Transport, 1973, 283 p.
 13. A.V. Busarev, A.S. Selyugin, L.R. Hisameeva, A.M. Zubarev, *Energy Saving and Water Treatment*, 2022, No. 4 (138), P. 28-34.
 14. A.A. Adelshin, A.B. Adelshin, N.S. Urmitova, *Hydrodynamic treatment of oil-industrial wastewater on the basis of application of swirling flows*. Kazan, KGASU, 2011. 245 p.
 15. Y.M. Laskov, Y.V. Voronov, V.I. Kalitsun, *Examples of Calculations of Sewerage Structures*. М., Alliance, 2008. 255 p.

References

1. M.A. Taimarov, Y.V. Lavirko, *Izvestiya KGASU*, 2021, No. 3 (57), 50-60.

© **А. В. Бусарев** – канд. техн. наук, доцент каф. «Водоснабжение и водоотведение» (ВВ), Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КГАСУ), Казань, Россия, sa.789@yandex.ru; **А. С. Селюгин** – канд. техн. наук, доцент каф. ВВ, КГАСУ, sa.789@yandex.ru; **Е. Ю. Ермилова** – канд. техн. наук, доцент каф. ВВ, КГАСУ, lizabeta_91@list.ru.

© **A. V. Busarev** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Water Supply and Sanitation (WSS), Kazan State University of Architecture and Civil Engineering (KSUACE), Kazan, Russia, sa.789@yandex.ru; **A. S. Selyugin** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the WSS department, KSUACE, sa.789@yandex.ru; **E. Yu. Ermilova** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the WSS department, KSUACE, lizabeta_91@list.ru.

**Ф. А. Быков, А. С. Одинцов, Е. Л. Владимирцева,
О. И. Одинцова**

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ТЕКСТИЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Ключевые слова: красители, алюмосиликаты, очистка сточных вод, модификация.

В обзоре, основанном на публикациях в российских и зарубежных изданиях, представлены возможные варианты использования алюмосиликатных сорбентов для удаления красителей, поверхностно-активных веществ и ТВВ из сточных вод подготовительных, красильных и отделочных цехов текстильных предприятий. Слоистая структура природных минералов, их высокая сорбционная активность, хорошие физические и химические характеристики, а также низкая стоимость, доступность, возможность вторичной переработки и в некоторых случаях регенерации, делают экономически целесообразным использование их в процессах очистки сточных вод после подготовки, окрашивания и отделки текстильных материалов. Известно, что основной проблемой, связанной с удалением сточных вод с предприятий текстильного производства, является их токсичность и цвет. Синтетические красители с большим трудом подвергаются биологическому разложению, и во многих случаях продукты их деградации более опасны с экологической точки зрения, чем исходное вещество. Приведено теоретическое обоснование высоких сорбционных характеристик природных и модифицированных алюмосиликатов по отношению к красителям, приобретающим при растворении в воде положительный заряд (катионным). Однако, поскольку большинство используемых на современных предприятиях красителей являются анионными (прямые и активные) с их удалением зачастую возникают определенные сложности. Описаны как традиционные, так и современные методы решения проблемы, в том числе новые разработки кафедры химической технологии волокнистых материалов Ивановского государственного химико-технологического университета. Представленный анализ научно-технической литературы позволяет сделать вывод о том, что имеющаяся информация об использовании природных и модифицированных алюмосиликатов для обесцвечивания красителей и сорбции отделочных препаратов свидетельствует об эффективности их применения для улучшения экологической ситуации.

**F. A. Bykov, A. S. Odintsov, E. L. Vladimirtseva,
O. I. Odintsova**

WASTEWATER TREATMENT OF TEXTILE ENTERPRISES USING ALUMINOSILICATES

Key words: dyes, aluminosilicates, wastewater treatment, modification.

The review, based on publications in Russian and foreign publications, presents possible options for using aluminosilicate sorbents for the removal of dyes, surfactants and TVS from wastewater from preparatory, dyeing and finishing shops of textile enterprises. The layered structure of natural minerals, their high sorption activity, good physical and chemical characteristics, as well as low cost, availability, recycling and, in some cases, regeneration, make it economically feasible to use them in wastewater treatment processes after the preparation, dyeing and finishing of textile materials. It is known that the main problem associated with the disposal of wastewater from textile production plants is its toxicity and color. Synthetic dyes are difficult to biodegrade, and in many cases their degradation products are more environmentally hazardous than the original substance. A theoretical justification is given for the high sorption characteristics of natural and modified aluminosilicates in relation to dyes that acquire a positive charge (cationic) when dissolved in water. However, since most of the dyes used in modern enterprises are anionic (direct and active), certain difficulties often arise with their removal. Both traditional and modern methods of solving the problem are described, including new developments from the Department of Chemical Technology of Fiber Materials of the Ivanovo State University of Chemical Technology. The presented analysis of scientific and technical literature allows us to conclude that the available information on the use of natural and modified aluminosilicates for bleaching dyes and sorption of finishing preparations indicates the effectiveness of their use to improve the environmental situation.

Текстильная промышленность, являясь частью мировой экономики, сталкивается с серьезными вызовами, одним из которых является очистка сточных вод (СВ). В зависимости от вида производства, используемого сырья, оборудования, проводимых технологических процессов, возможности рециклинга воды количество образующихся стоков будет варьироваться в широких пределах. В научно-технической литературе есть достаточно полная информация о расходовании воды на разных стадиях отделочного производства и для облагораживания волокна, тканей и трикотажных полотен. В качестве примера можно привести сведения из статей [1-3], касающиеся

объема загрязненной воды, используемой при выпуске, например, 1 т ткани из полиакрилонитрила - 35 м³; шерсти - 70 м³; хлопчатобумажных — 100 м³. Основной проблемой при этом были и остаются органические красители разных классов – более 100 тыс. видов при общем объеме производства около 700 000 т. в год. Сбрасываемые текстильными предприятиями стоки отличаются цветом и токсичностью. Многие из сбрасываемых красителей отличаются высокой стойкостью к биологическому разложению, что делает традиционные методы очистки сточных вод малоэффективными. По данным из научно-технических публикаций в процессе окрашивания теряется до 25% красителей и из них более 20 %

падают в технические сливы [4-6]. При этом и сами красители и продукты их распада токсичны и являются канцерогенами и мутагенами для окружающей среды [7-10], нарушая экосистемы водоемов. Кроме того, окрашенные СВ портят внешний вид рек и озер, вызывая негативную реакцию общественности.

Водопотребление красильных и отделочных цехов составляет приблизительно от 70–400 м³ на тонну продукции [2, 4]. Считается [11-13], что в стоки при этом попадает до 90-95 % воды, используемой на технологические нужды. Кроме красителей в стоках могут присутствовать частицы волокон, примеси основных компонентов натурального волокна, остатки шлихты и замасливателей, поверхностно-активные вещества (ПАВ), и пр. [1–3]. Установлено, что в сточных водах красильно-отделочных производств может находиться более 50 видов как органических, так и неорганических экологически небезопасных соединений [14, 15]. Их очистка и грамотная утилизация в настоящее время является одной из наиболее актуальных задач.

Для решения этой проблемы совершенствуются традиционные и разрабатываются инновационные физико-химические методы очистки, которые по характеру воздействия условно можно разделить на две основные группы: метод удаления и метод деструкции [16,17]. В первом случае ведущими являются такие процессы как адсорбция, коагуляция, флокуляция и пр. Добавление специальных реагентов (коагулянтов, флокулянтов) приводит к слипанию мелких частиц красителей в более крупные образования (флокулы), которые легче удаляются из воды осаждением или флотацией. Использование различных адсорбентов, таких как активированный уголь, силикагель, природные минералы (бентонит, цеолиты), позволяет эффективно извлекать красители из сточных вод за счет их поглощения поверхностью адсорбента. Сюда же можно отнести и мембранные технологии - применение полупроницаемых мембран позволяет разделять СВ на очищенную воду и концентрат красителей.

Во втором случае основным процессом является окисление. В качестве окислителей используется озон (O₃), пероксид водорода (H₂O₂), перманганат калия (KMnO₄) и др. Активные частицы, разрушающие молекулы красителя могут генерироваться и с помощью электрохимических методов: электрокоагуляция, электроокисление, электрофлотация.

Следует отметить, что ни один из перечисленных методов не является универсальным решением проблемы. Наиболее эффективным подходом к очистке сточных вод текстильной промышленности является комплексное использование различных методов, что позволяет добиться высокой степени очистки и минимизировать негативное воздействие на окружающую среду.

Среди многообразия различных способов очистки СВ текстильных производств все большую популярность приобретают сорбционные процессы,

как наиболее универсальные и доступные с технологической и экономической точек зрения. Для их реализации применяется широкий круг сорбентов. Одним из вариантов, достаточно часто применяемых для очистки как производственных стоков, так и других продуктов, являются алюмосиликатные сорбенты. [18-21]. Они обладают большой удельной поверхностью и пористой структурой, что позволяет им эффективно поглощать различные загрязнения и токсичные вещества. Алюмосиликаты химически инертны, устойчивы к воздействию агрессивных сред и высоких температур, что облегчает их применение в широком диапазоне технологических параметров. Кроме того, глины являются распространенным природным материалом, что обуславливает их доступность и низкую стоимость по сравнению с синтетическими сорбентами. Отработанные минералы могут быть утилизированы без вреда для окружающей среды, а в некоторых случаях - регенерированы и использованы повторно, что снижает экономические затраты на очистку [22-25].

Многочисленные исследования, проведенные как в России, так и за рубежом [18-25], подтвердили эффективность применения природных алюмосиликатных сорбентов для очистки СВ.

При этом эффективность сорбционной очистки зависит от ряда факторов, которые необходимо учитывать при разработке и оптимизации процесса: химическая природа, размер и заряд молекул загрязнителя оказывают существенное влияние на его взаимодействие с сорбентом. Концентрация, форма нахождения (растворенная, коллоидная, взвешенная) и степень диссоциации загрязняющих веществ влияют на их доступность для сорбции [19-25].

Известно, что наибольшую ионообменную активность проявляют минералы, имеющие электрически неуравновешенную структуру [26]. Для них характерно изоморфное замещение катионов, находящихся в межслоевом пространстве. При этом на сколах и боковых поверхностях алюмосиликатов проявляется отрицательный заряд скомпенсированный обменными (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ и др.) или необменными (чаще всего K⁺) катионами. Процессы ускоряются в водной среде при «роспуске» минералов, когда межслоевое расстояние значительно увеличивается, и устраняются препятствия к передислокации ионов [27-30]. Именно по этой причине в научно-технической литературе особое внимание уделяется слоистым алюмосиликатам, таким как монтмориллонит, поскольку при набухании они приобретают наиболее высокую сорбционную активность. Кроме того, большинство исследователей сходятся во мнении, что эффективность таких сорбентов выше, если объект поглощения имеет положительный заряд, поскольку отрицательно заряженные поверхности сорбента имеют сравнительно большую площадь [28-32].

Обычно при изучении свойств сорбирующих материалов в качестве индикатора используют тиозиновый краситель метиленовый синий [32-34]. Диссоциируя в воде с выделением активного катиона, он легко поглощается монтмориллонитом не только на поверхности, но и в межслоевом

пространстве. Проблема в том, что этот краситель практически не используется для крашения текстильных материалов. Поэтому применение его в качестве модельного соединения дает неполное представление об активности сорбентов по отношению к органическим красителям других классов.

В работах [35-39] исследованы варианты применения бентонитов для удаления из СВ основных красителей. Были использованы монтмориллонитовые глины из месторождений, содержащих минералы, имеющие в составе примесей ионы Na^+ (аскангель, сарингюхское или огланлинское месторождения). Эффективность извлечения основных красителей из водной среды с такими бентонитами выше, чем с содержащими ионы Ca^{2+} .

В результате проведения широкого спектра исследований как у нас в стране, так и за рубежом были предложены варианты очистки СВ от катионных красителей [40-42]. При наличии в растворе 0,3 г/л минерала извлекается до 98-99 % красителя [33-35]. При этом исследователи старались максимально использовать местные минералы, как наиболее дешевое и доступное сырье.

В настоящее время на текстильных предприятиях чаще всего используются пигменты, активные и прямые красители, реже сернистые. Основные и катионные красители, которые чаще всего применяются в качестве объектов для изучения сорбционной активности алюмосиликатов, в практических технологиях используют крайне редко. Исследования, проводимые на кафедре химической технологии волокнистых материалов Ивановского государственного химико-технологического университета доказали возможность извлечения из сточных вод пигментов с применением природных сорбентов – глин [43-45]. Лучшие результаты были получены при использовании бентонита, минерала, обладающего слоистой структурой и высокой сорбционной активностью – растворы полностью обесцветились, УФ-спектрометрия доказала полное удаление красителей. С анионными водорастворимыми красителями – прямыми и активными - этого добиться не удалось [46-48]. Сложность поглощения их алюмосиликатами обусловлена относительно небольшой площадью поверхности, имеющей положительный заряд [27,31]. Поэтому для эффективной очистки необходимо, чтобы количество сорбента во много раз превышало количество извлекаемого компонента, что далеко не всегда можно реализовать.

Ранее, для очистки СВ от сложных окрашенных органических соединений, представляющих собой производные бензидина, дианизидина, натриевые соли сульф- или карбоновых азосоединений и пр. (активные и прямые красители), предлагалось применять природные слоистых и слоистоленточные силикаты [35,49], обладающие развитой поверхностью и имеющие в своем составе группировки с высокой активностью типа $=\text{Al}-\text{OH}$, диссоциирующие в водной среде с выделением

активной группы $-\text{OH}$. Современные исследования подтверждают высокую эффективность такой очистки [50-54].

Выше уже упоминалось, что удаление из стоков анионных красителей сопряжено с большими сложностями, чем катионных. Тем не менее, существуют минералы, которые в силу специфики своего строения сорбируют и анионоактивные красители. Такими, например, являются иллиты и каолиновые минералы Туниского месторождения. Эксперименты показали, что полнота очистки стоков от красителей определяется условиями проведения процесса: начальной концентрацией красителя, температурой и кислотностью среды, временем контакта с адсорбентом и пр. [55-57].

Аналогичный подход используется при удалении из СВ металлосодержащих красителей. Известно, что в водной среде в зависимости от своего строения они могут присутствовать как в виде ионов (анионов или катионов), так и нейтральных соединений. Таким образом, для эффективного извлечения необходимо ориентироваться на поверхностный заряд адсорбентов. Если краситель приобретает в водной среде отрицательный заряд (производные ди- и трисульфокислот), он будет хорошо сорбироваться на тех же минералах, что и кислотные красители. Для комплексных соединений красителя с металлом, имеющих общий положительный заряд, необходимо подбирать сорбенты, аналогичные применяемым при очистке СВ от катионных красителей [55,56].

Чтобы повысить сорбционную активность алюмосиликатов и увеличить степень очистки стоков от анионоактивных красителей на кафедре ХТВМ ИГХТУ был предложен способ получения композиционных материалов на основе природных глин и текстильных волокон [57,58].

В исследовании использовались материалы разного химического строения: хлопчатобумажные (ХБ), шерстяные (Ш), полиэфирные (ПЭ), полиамидные (ПА), полиакрилонитрильные (ПАН). Полиэфирное волокно применялось в 2-х, отличающихся по структуре вариантах: нестабилизированное (I) и стабилизированное (II). На волокнистый материал при постоянном перемешивании в водной дисперсии наносился бентонит.

Доказательством закрепления порошка бентонита на текстильном материале служило повышение массы обработанного им волокна, а также микрофотографии, полученные при 300- кратном увеличении. В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены микрофотографии полиэфирного волокна, полученные до и после обработки. В зависимости от химической природы текстильного материала на нем фиксируется от 0,25 до 5,5 вес.% минералов.

Фильтр, через который пропускается краситель, представляет собой плотно скрученный из волокна цилиндр длиной 30 мм, через который проходит раствор красителя. Применяли как модельный очищенный краситель метиленовый синий ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), так и технический - прямой синий У с исходной концентрацией 0,007 г/л.

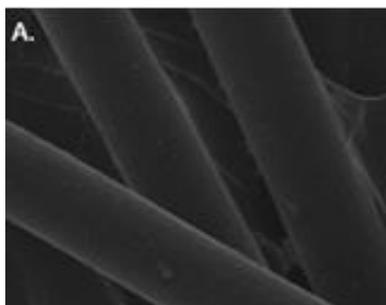


Рис. 1 – Микрофотография полиэфирного волокна

Fig. 1 – Microphotograph of polyester fibre

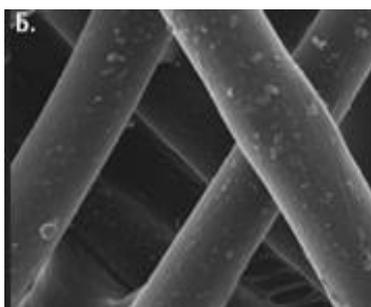


Рис. 2 – Микрофотографии полиэфирного волокна обработанного в дисперсии бентонита

Fig. 2 – Microphotographs of polyester fibre treated in bentonite dispersion

Как и следовало ожидать, закрепленный на волокне бентонит полностью удаляет из водной среды краситель метиленовый синий. С прямым красителем картина несколько другая: с одной стороны, удалось полностью очистить раствор от красителя, с другой стороны в этом случае большое влияние имеет природа фильтрующего материала. Отметим, что натуральные волокна - шерсть и хлопок – пусть не полностью, но довольно хорошо извлекают краситель из водной среды. В отличие от них, синтетический материал будет сорбировать краситель только в том случае, если на нем находятся частицы бентонита.

Таблица 1 - Изменение оптической плотности после фильтрации раствора красителя прямого синего У (исходная ОП=1,2)

Table 1 - Change of optical density (OD) after filtration of direct blue U dye solution (initial OD=1.2)

Вид волокна	Исходное	Обработка с бентонитом
Хлопок	0,1	0,003
Шерсть	0,2	0,002
Полиамид	1,1	0,1
Полиэфир	1,0	0,1
Полиакрилонитрил	1,1	0,5

В ходе исследований было установлено, что закрепленные на поверхности волокон частицы бентонита значительно повышают сорбционную активность текстильного материала по отношению к

красителям. Для натуральных материалов повышение составляет 10-20 %, а для химических 70-80 %.

Еще одним вариантом применения алюмосиликатов для очистки СВ может быть использование минералов в качестве активаторов окислительного разложения загрязняющих веществ и, в первую очередь, красителей [47,48]. В этом случае заряд красителей в водной среде не имеет значения. Для обесцвечивания раствора и разрушения красителя используется пероксид водорода, как наиболее доступный и безопасный окислитель. Из научно-технической литературы хорошо известно сочетание пероксида водорода и иона металла переменной валентности (чаще всего это Fe^{2+}) получившее название реагента Фентона. Он широко используется в процессах AOPs (Advanced Oxidation Processes) для окисления органических веществ и обесцвечивания синтетических красителей [59-64]. Многие природные алюмосиликаты содержат в качестве примесей соединения железа, инициируя, таким образом, процесс окисления. Процесс деструкции красителей путем AOPs, хорошо известен и описывается в ряде работ, в которых представлены различные схемы деструкции красителей. Последовательность разрушения красителей зависит от их класса, а также условий протекания процесса: времени, температуры, pH-среды, присутствия катализаторов и пр. [65-67]. При этом большинство исследователей сходятся в том, что в обесцвеченном растворе неизбежно остаются продукты распада - органические соединения, фиксируемые в УФ-области спектра. Зачастую такие продукты распада более опасны с точки зрения экологии, чем исходный краситель [17]. Высокая сорбционная способность алюмосиликатов обеспечивает эффективное удаление продуктов деструкции красителей, что доказывает спектральный анализ (Рис.3).

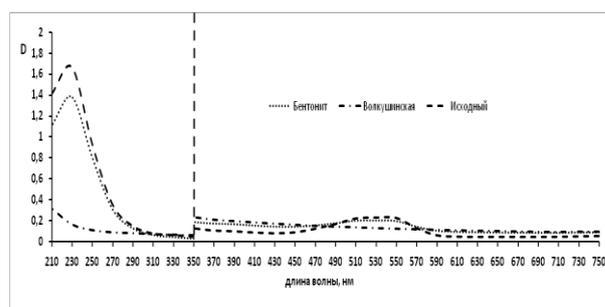


Рис. 3 – УФ-спектры поглощения растворов красителя активный ярко-красный 6С в присутствии алюмосиликатов и пероксида водорода

Fig. 3 – UV-vis absorption spectra of active bright red 6C dye solutions in the presence of aluminosilicates and hydrogen peroxide

В настоящее время основным путем повышения сорбционной активности по отношению к анионным красителям природных алюмосиликатов является их модификация. Существует множество способов модификации характеристик минералов для

улучшения качества очистки СВ от красителей ПАВ и ТВВ [68,69]. Условно все их можно разделить на три типа:

- физические - воздействие ультразвуком, механоактивация, гидротермальная активация и пр;
- химические - обработка растворами солей, щелочей, органических и минеральных кислот;
- физико-химические - совмещающие предыдущие два типа.

Применение кислотно-активированной глины для удаления из СВ основных, кислотных, дисперсных, прямых и активных красителей описано в работах [70,71]. Отмечено, что действие кислоты на глину проявляется не только в замещении катионов металлов, обладающих обменной способностью на ионы водорода, но и в изменении химических свойств и структуры поверхности. При замене катиона трехвалентного алюминия на ион водорода увеличивается объем пор и удельная поверхность минерала, приобретает кислотность. Наибольшую адсорбционную активность такая глина проявляет по отношению к основным красителям, и носитель был предложен в качестве эффективной адсорбционной среды для их удаления из водного раствора [72].

Обработка глинистых минералов растворами щелочей, как показано в работах [73,74] приводит к значительному повышению их сорбционной активности. Данный эффект обусловлен комплексом процессов, протекающих на поверхности глинистых частиц: щелочная обработка способствует замещению двухвалентных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) слабо связанных с поверхностью глины, на ионы натрия (Na^+) из раствора. Это приводит к увеличению суммарного количества обменных катионов и, следовательно, к повышению обменной емкости [73]. Щелочная среда сдвигает равновесие в системе "карбонат кальция - гидрокарбонат кальция" в сторону образования нерастворимого карбоната кальция (CaCO_3). Этот процесс также способствует вытеснению двухвалентных катионов ионами натрия. Повышение концентрации ионов натрия в диффузном слое глинистых частиц приводит к увеличению их электрокинетического потенциала, что закономерно снижает силы притяжения между частицами, препятствуя их агрегации и седиментации [74]. При этом сохраняется высокий уровень удельной поверхности сорбента. Помимо ионного обмена, щелочная обработка может стимулировать другие поверхностные явления, способствующие повышению сорбционной активности, такие как сорбция гидроксильных ионов (OH^-) и поверхностный пиролиз [75].

Введение поликатионов железа (III) в структуру глинистых минералов представляет собой еще один перспективный подход к созданию эффективных сорбентов. Глины, модифицированные солями железа (III), обладают хорошей сорбционной активностью при удалении из воды широкого спектра загрязнителей, включая неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) и красители [76, 77]. Например, в работе [76] подробно изучена сорбция красителя Direct Orange 34 модифицированными тунискими глинами.

Механизм действия модифицированных железом глин основан на образовании прочных комплексов между ионами железа (III) и функциональными группами органических загрязнителей. Ионы Fe^{3+} обладают высокой способностью к комплексообразованию с атомами кислорода, азота и серы, присутствующими в молекулах многих органических загрязнителей.

Физическая модификация глинистых минералов, также, как и химическая, в первую очередь направлена на повышение их сорбционной активности [78-81]. В работе [78] продемонстрировано, что облучение водной дисперсии глины дозами 20-30 кГр приводит к деструкции присутствующей в ней растительной органики, а также частичному гидролизу и радиолизу с образованием перекиси водорода. Эти процессы способствуют увеличению удельной поверхности глины и улучшению ее сорбционных свойств, сохраняя при этом пластичность. Недостатком метода является высокая стоимость и сложность реализации в промышленных масштабах.

Способ механоактивации, описанный в публикации [68], основан на измельчении глинистых материалов в специальных аппаратах – вибромельницах, дезинтеграторах и др. В результате механоактивации происходит не только тонкое и сверхтонкое диспергирование, но и изменение структуры поверхности глинистых частиц, что приводит к увеличению их реакционной способности. Эффективность механоактивации возрастает при ее сочетании с химическими методами обработки, например, обработкой щелочами, кислотами или растворами солей металлов [69].

Обработка глин кислотами (обычно соляной или серной) позволяет удалить примеси, такие как карбонаты и оксиды железа, а также увеличить удельную поверхность и изменить кислотно-основные свойства материала. Растворы щелочей (NaOH , KOH) приводит к увеличению pH на поверхности глины, что способствует адсорбции анионных загрязнителей. Введение в глинистую матрицу катионов металлов (Fe^{3+} , Al^{3+} , и др.) изменяет поверхностный заряд, увеличивает количество активных центров и улучшает сорбционные свойства по отношению к анионным ПАВ и красителям [76, 77, 80,81]. Обработка глин органическими соединениями, такими как четвертичные аммониевые соли, позволяет изменить гидрофобно-гидрофильный баланс поверхности и улучшить сорбционные свойства по отношению к органическим загрязнителям. Важно отметить, что выбор оптимального метода модификации зависит от конкретного типа глины, природы загрязнителей и требований к конечному продукту.

Воздействие ультразвука на глинистую суспензию вызывает кавитацию – образование и схлопывание микропузырьков, что способствует разрушению крупных агрегатов глинистых частиц, увеличению удельной поверхности и улучшению сорбционных свойств. Как и в случае механоактивации, эффективность ультразвуковой

обработки повышается при ее сочетании с химическими методами модификации [68].

Изучение российской и зарубежной научно-технической литературы убедительно подтверждает тот факт, что модифицированные глины демонстрируют значительно более высокую сорбционную емкость и селективность по сравнению с природными. Методы модификации, как правило, экологически безопасны и не приводят к образованию токсичных отходов. Модификация глинистых минералов открывает широкие возможности для создания эффективных и экономичных сорбентов для очистки сточных вод от различных загрязнителей. Дальнейшие исследования в этой области должны быть направлены на оптимизацию методов модификации, разработку новых композитных материалов на основе глин, а также на детальное изучение механизмов сорбции различных загрязнителей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР, тема № FZZW-2023-0008 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

Литература

- В.Н. Ануфриев, *Экология на предприятии*, 1, 87–96, (2015).
- С.Л. Белопухов, М.А. Яшин, В.И. Слюсарев, Е.Э. Нефедьева, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, 18, 5, 199–204, (2015).
- В.Н. Штепа, С.Ю. Киреев, А.В. Козырь, А.Б. Шикунец, Л.В. Наумов, С.Н. Киреева, *Гальванотехника и обработка поверхности: научный журнал*, 30, 4, 48–56 (2022).
- C. Zaharia, D. Suteu, *Critical Overview*. 10.5772/32373 (2012).
- A. Baban, A. Yediler, N.K. Ciliz, *Clean*, 38, 1, 84-90 (2010).
- J. Lin, W. Ye, M. Xie, *Nat Rev Earth Environ* 4, 785–803 (2023).
- D. Suteu, C. Zaharia, T. Malutan, In: *Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy*, Nova Science Publishers, New York, 2011. P. 27.
- D. Suteu, C. Zaharia, T. Malutan, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 178, 3, 907-924, (2011).
- A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, *Total Environ*. 717, 137-222, (2020).
- B. Lellis, C.Z. Fávoro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, *Biotechnol. Res. Innov.* 3, 275–290 (2019).
- A. Berteau, A.P. Berteau, *Decolorisation and recycling of textile wastewater (in Romanian)*, Performantica Ed, Iasi, Romania, 2008.
- I.A.E. Bisschops, H. Spanjers, *Environmental Technology*, 24, 1399-1411, (2003).
- U. Ewuzie *J. Water Process Eng.* 50, 103-273 (2022).
- И. Ш. Абдуллин, Е. С. Нефедьев, Р. Г. Ибрагимов, В. В. Парошин, О. В. Зайцева, *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 3, 22–27, (2013).
- Я.М. Грушко *Вредные органические соединения в промышленных сточных водах*. Л: Химия, 1982.
- A.A. Abduova, Zh.U., Myrhalukov, V.M. Janpaizova, M.I. Satayev, *Textile Industry Technology Scientific and Technical Journal*, 1, 122-135 (2015).
- А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников, *Техника защиты окружающей среды*. Химия, Москва, 1989. 512 с.
- M. Kaloo, B. Bhat, G. Sheergojri, T. Seh, *Material Science Research India*. 15. 141-144. (2018).
- Z. Zango, A. Garba, Z. Garba, Z. Uba, U. Muttaqa, F. Usman, J.W. Lim, *Sustainability*. 14. 16441. 10.3390/su142416441, (2022).
- Г.П. Хараев, Г.И. Хантургаева, С.Л. Захаров, *Безопасность жизнедеятельности*, 2, 29- 32, (2007).
- Т.В. Шевченко, М.Р. Мандзий, Ю.В.Тарасова, *Экология и промышленность России*, 1, 35-37, (2003).
- Е. Г. Куковский, *Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов*. Наукова думка, Киев, 1966. 128 с.
- F. Uddin, *Metallurgical and Materials Transactions*, 39,12, 2804-2814, (2008).
- У. Уорелл, *Глины и керамическое сырье*. Мир, Москва, 1978. 236 с.
- В.Н. Соколов, *Формирование микроструктуры глинистых грунтов в ходе прогрессивного литогенеза*, М.: МГУ, 1993. С. 26-41.
- Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, *Успехи химии*, 8, 10. 1535-1565, (1939).
- Н. М. Бобкова, Е. М. Дятлова, Т.С. Куницкая, *Общая технология силикатов*. Высш. шк., Москва, 1987. 286 с.
- C. Ma, R. A. Eggleton, *Clays and Clay Minerals*, 47, 2, 174-180, (1999).
- S. A. Evtuykhov, V. G. Berezyuk, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 76, 9, P.1414-1417, (2003).
- Ю. И. Тарасевич, Д. А. Крысенко, В. Е. Поляков, *Коллоидный журнал*, 75, 5, 662-678 (2013).
- В. Н. Соколов, *Соросовский образовательный журнал*, 6, 9, 59-65, (2000).
- B. Kuschel, W. Gille, W. Schweiger, *Colloid Polym Sci*, 278, 805-809, (2000).
- P.Nepal, S. Parajuli, G. Awasthi, K. Sharma, H. Oli, R. Shrestha, D. Bhattarai, *Journal of Nanotechnology*, 1-15. (2024). 10.1155/2024/6896986.
- A. Bekru, L.T. Tufa, O.A. Zeleke, M. Goddati, J. Lee, F. Sabir, *ACS Omega*. 7. 10.1021/acsomega.2c02687. (2022).
- С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. Мир, Москва, 1984. 310 с.
- Т.М. Рощина, *Соросовский образовательный журнал*, 2, 89-94, (1998).
- А. В. Кисилев, В. Н. Лыгин *Основные проблемы теории физической адсорбции*. Наука, Москва, 1970. 151 с.
- Н.И. Залевский, В.Т. Быков, В сб. *Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел*, АН СССР, Москва, 1958. С. 267-271.
- Фенелонов В.Б. *Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов*, СО РАН, Новосибирск, 2004. 442 с.
- A. Ghosh, S. Ram, S. Ram, *Clay Research*. 31. 243-250 (2012).
- M.Onay, C. Özdemir, *Journal of Engineering and Natural Sciences Malatya Turgut Ozal University*. 10.46572/naturengs.1120218. (2022).
- H. Souhassou, Y. Fahoul, I. El Mrabet, El Mustafa Iboustaten, A. Ouissal, N. Loubna, O. Mertah, A. Kherbeche, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 21. 10.1007/s13738-023-02924-5, (2023).
- А.И. Григорьева, Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина, *Вестник молодых ученых СПГУТД*, 1, 70-76, (2016).
- А.И. Григорьева, Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина, *Вестник Казанского технологического университета*, 19, 19,116-120, (2016).
- Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина *Перспективы применения алюмосиликатов в текстильно-отделочном*

- производстве, ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, Иваново, 2016. 142 с.
46. М.А. Вельбой, Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина, Э.Г. Шамсуддинова, *Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности*, 2, 28-32, (2014).
 47. М.А. Вельбой, Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина, А.И. Григорьева, *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, 57, 3, 81-86, (2014).
 48. Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина, М.А. Вельбой, Г.Н. Нуруллина, *Вестник Казанского технологического университета*, 17, 6, 59-62, (2014).
 49. R. M. Barrer, *L. Acad. Press*, 497, (1978).
 50. N. Abidi, J. Duplay, A. Jada, *Comptes Rendus Chimie*, 22, 1-13, (2018).
 51. N. Abidi, J. Duplay, A. Jada, *Arabian Journal of Geosciences*, 10, 742-750, (2017).
 52. N. Abidi, J. Duplay, F. Ayari, *Desalination and water treatment*, 54, 1-16, (2014).
 53. N. Abidi, J. Duplay, C. Kleitz, *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, 5, 2, 145-156, (2016).
 54. N. Abidi, J. Duplay, A. Jada, *Desalination and water treatment*, 57, 1-15, (2017).
 55. М.А. Nameed, *Use of a Specific Type of Bentonite Clay for the Removal of Reactive Dyes*, 4, 297-302, (2018).
 56. M. Blachnio, M. Zienkiewicz-Strzałka, A. Derylo-Marczewska, L. Nosach, E. Voronin, *International Journal of Molecular Sciences*. 24. 11818. 10.3390/ijms241411818. (2023).
 57. Ф.А. Быков, Е.Л. Владимирцева В сб. *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоёмкие технологии и материалы (SMARTEX)* ИВГПУ, Иваново, 2022. С. 98-101.
 58. Ф.А. Быков, Е.Л. Владимирцева, Н.Л. Овчинников, М.Ф. Бутман, О.И. Одинцова, *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*, 406, 5, 123-128, (2023).
 59. R. Munter, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50, 2, 59–80, (2001).
 60. S. Korhonen, T. Tuhkanen, *Tappi J.*, 83, 1–15, (2000).
 61. F. Beltran, G. Ovejero, J. Encinar, J. Rivas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1596–1600, (1995).
 62. F. Beltran, G. Ovejero, J. Garcia-Araya, J. Rivas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 1607–1611, (1995).
 63. T.Y. Way, C.C. Wan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1293–1300, (1991).
 64. J.F. Klausner, D.Y. Goswami, *AIChE Symp. Ser., Heat Transfer, Atlanta*, 89, 445–451, (1995).
 65. Y.H. Lee, R.D. Matthews, S.G. Pavlostathis, *Water Environ Res*, 78, 2, 156-169, (2006).
 66. W.Z. Tang, H. An, *Chemosphere*, 31, 9, 4157-4170, (1995).
 67. M.M. Hassan, C J . Hawkyard, *J Chem Technol Biotechnol* 77, 7, 834-841, (2002).
 68. F. Bergaya, G. Lagaly, *Applied clay Science*, 19, 1–3, (2001).
 69. Ю. И. Тарасевич, *Природные сорбенты в процессах очистки воды*. Наукова Думка, Киев, 1981. 212 с.
 70. Н.А. Ходосова, К.А. Пряженцева, С.А. Зотова, *Научный вестник ВГАСУ. Серия: Высокие технологии. Экология*, 1, 130-136, (2016).
 71. Yu. Danchenko, V. Andronov, E. Rybka, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4, 12, 17-25, (2017).
 72. K. G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, 114-131, (2008).
 73. S. Rouzière, M. S. Amara, E. Paineau, *Developments in Clay Science*, 7, 254-278, (2016).
 74. R.S. Juang, F.C. Wu, R.L. Tseng, *Environ Technol*, 18, 525, 31, (1997).
 75. A. Kicińska, R. Pomykała, *Sci Rep*, 13, 22519 (2023).
 76. В. Е. Дорошенко *Химия и технология воды*, 11, 5, 500-503, (1989).
 77. С. Ц. Ханхасаева, С. В. Бадмаева, Э. Ц. Дашинамжилова, *Химия в интересах устойчивого развития*, 14, 3, 311-318, (2006).
 78. М. Ю. Трифонова, С. А. Доленко, С. В. Бондаренко, *Коллоидный журнал*, 73, 4, 529-534, (2011).
 79. R.A. Schoonheydt, C.T. Johnston, *Developments in clay science*, 1, 87-113, (2006).
 80. Р. И. Злочевская, Р. С. Зиангиров, Е. М. Сергеев, В сб. *Связанная вода в дисперсных системах*. Вып. 1, 102-138, (1970).
 81. В. В. Наседкин, Ф. С. Кваша, В. В. Стаханов. *Бентонит в промышленности России*, ГЕОС, Москва, 2001. 136 с.

References

- 1.1. V.N. Anufriev, *Ecology at the enterprise*, 1, 87-96, (2015).
- 2.S.L. Belopukhov, M.A. Yashin, V.I. Slyusarev, E.E. Nefedieva, I.G. Shaikhiev, *Herald of Technological University*, 18, 5, 199-204, (2015).
- 3.V.N. Shtepa, S.Y. Kireev, A.V. Kozyr, A.B. Shikunets, L.V. Naumov, S.N. Kireeva, *Galvanotechnics and surface treatment: scientific journal*, 30, 4, 48-56, (2022).
- 4.S. Zaharia, D. Suteu, *Critical Overview*. 10.5772/32373 (2012).
- 5.A. Baban, A. Yediler, N.K. Ciliz, *Clean*, 38, 1, 84-90 (2010).
- 6.J. Lin, W. Ye, M. Xie, *Nat Rev Earth Environ* 4, 785-803 (2023).
- 7.D. Suteu, C. Zaharia, T. Malutan, In: *Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy*, Nova Science Publishers, New York, 2011. P. 27.
- 8.D. Suteu, C. Zaharia, T. Malutan, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 178, 3, 907-924, (2011).
- 9.A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, *Total Environ.* 717, 137-222, (2020).
10. B. Lellis, C. Z. Fávoro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, *Biotechnol. Res. Innov.* 3, 275-290 (2019).
11. A. Bertea, A.P. Bertea, *Decolorisation and recycling of textile wastewater (in Romanian)*, Performantica Ed, Iasi, Romania, 2008.
12. I.A.E. Bisschops, H. Spanjers, *Environmental Technology*, 24, 1399-1411, (2003).
13. U. Ewuzie, *J. Water Process Eng.* 50, 103-273 (2022).
14. I. Sh. Abdullin, E. S. Nefediev, R. G. Ibragimov, V. V. Paroshin, O. V. Zaitseva, *Herald of Kazan Technological University*, 16, 3, 22-27, (2013).
15. Ya.M. Grushko *Harmful organic compounds in industrial wastewater*. L: Khimiya, 1982.
16. A.A. Abduova, Zh.U., Myrhalykov, V.M. Janpaizova, M.I. Satayev, *Textile Industry Technology Scientific and Technical Journal*, 1, 122-135 (2015).
17. A.I. Rodionov, V.N. Klushin, N.S. Torocheshnikov, *Technics of Environmental Protection*. Chemistry, Moscow, 1989. 512 с.
18. M. Kaloo, B. Bhat, G. Sheergojri, T. Seh, *Material Science Research India*. 15. 141-144. (2018).
19. Z. Zango, A. Garba, Z. Garba, Z. Uba, U. Muttaqa, F. Usman, J.W. Lim, *Sustainability*. 14. 16441. 10.3390/su142416441, (2022).
20. G.P. Kharaev, G.I. Khanturgaeva, S.L. Zakharov, *Life Safety*, 2, 29- 32, (2007).
21. T.V. Shevchenko, M.R. Mandzii, Y.V. Tarasova, *Ecology and Industry of Russia*, 1, 35-37, (2003).
22. E. G. Kukovsky, *Features of structure and physicochemical properties of clay minerals*. Naukova Dumka, Kiev, 1966. 128 p.
23. F. Uddin, *Metallurgical and Materials Transactions*, 39, 12, 2804-2814, (2008).
24. Y. Worrell, *Clays and ceramic raw materials*. Mir, Moscow, 1978. 236 p.

25. V.N. Sokolov, *Formation of microstructure of clayey soils during progressive lithogenesis*, Moscow: MSU, 1993. P. 26-41.
26. B. P. Nikolsky, V. I. Paramonova, *Uspekhi chemii*, **8**, 10, 1535-1565, (1939).
27. N. M. Bobkova, E. M. Dyatlova, T. S. Kunitskaya, *General technology of silicates*. Vysh. shk, Moscow, 1987. 286 p.
28. C. Ma, R. A. Eggleton, *Clays and Clay Minerals*, **47**, 2, 174-180, (1999).
29. S. A. Evtuykhov, V. G. Berezyuk, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **76**, 9, P.1414-1417, (2003).
30. Yu. I. Tarasevich, D. A. Krysenko, V. E. Polyakov, *Colloid Journal*, **75**, 5, 662-678, (2013).
31. V. N. Sokolov, *Soros Educational Journal*, **6**, 9, 59-65, (2000).
32. B. Kuschel, W. Gille, W. Schweiger, *Colloid Polym Sci*, **278**, 805-809, (2000).
33. R.Nepal, S. Parajuli, G. Awasthi, K. Sharma, H. Oli, R. Shrestha, D. Bhattarai, *Journal of Nanotechnology*, 1-15. (2024). 10.1155/2024/6896986.
34. A. Bekru, L.T. Tufa, O.A. Zelekew, M. Goddati, J. Lee, F. Sabir, *ACS Omega*. 7. 10.1021/acsomega.2c02687. (2022).
35. C. Greg, K. Sing. *Adsorption, specific surface area, porosity*. Mir, Moscow, 1984. 310 p.
36. T.M. Roshchina, *Soros Educational Journal*, 2, 89-94, (1998).
37. A. B. Kisilev, V. N. Lygin *Basic problems of the theory of physical adsorption*. Nauka, Moscow, 1970. 151 p.
38. N.I. Zalevskii, V.T. Bykov, In V sb. *Methods of investigation of the structure of highly dispersed and porous bodies*, USSR Academy of Sciences, Moscow, 1958. P. 267-271.
39. Fenelonov, V.B. *Introduction to Physical Chemistry of Supramolecular Structure Formation of Adsorbents and Catalysts*, SB RAS, Novosibirsk, 2004. 442 p.
40. A. Ghosh, S. Ram, S. Ram, *Clay Research*. **31**. 243-250 (2012).
41. M.Onay, C. Özdemir, *Journal of Engineering and Natural Sciences Malatya Turgut Ozal University*. 10.46572/naturengs.1120218. (2022).
42. H. Souhassou, Y. Fahoul, I. El Mrabet, El Mustafa Iboustaten, A. Ouissal, N. Loubna, O. Mertah, A. Kherbeche, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 21. 10.1007/s13738-023-02924-5, (2023).
43. A. I. Grigorieva, E. L. Vladimirtseva, L.V. Sharnina, *Bulletin of Young Scientists of SPSUTD*, 1, 70-76, (2016).
44. A.I. Grigorieva, E.L. Vladimirtseva, L.V. Sharnina, *Herald of Technological University*, **19**, 19,116-120, (2016).
45. E.L. Vladimirtseva, L.V. Sharnina *Perspectives of application of aluminosilicates in textile and finishing production*, FGBOU VO Ivan. gos. chem.-technol. un-unit, Ivanovo, 2016. 142 p.
46. M.A. Velboy, E.L. Vladimirtseva, L.V. Sharnina, E.G. Shamsuddinova *Izvestiya vysshee obrazovaniya vysshee obrazovaniya. Technology of light industry*, 2, 28-32, 2014.
47. M.A. Velboy, E.L. Vladimirtseva, L.V. Sharnina, A.I. Grigorieva, *Izvestiya vysshee obucheniya vysshee obrazovaniya. Chemistry and chemical technology*, **57**, 3, 81-86, (2014).
48. E.L. Vladimirtseva, L.V. Sharnina, M.A. Velboy, G.N. Nurullina, *Herald of Kazan Technological University*, **17**, 6, 59-62, (2014).
49. R. M. Barrer, *L. Acad. Press*, 497, (1978).
50. N. Abidi, J. Duplay, A. Jada, *Comptes Rendus Chimie*, **22**, 1-13, (2018).
51. N. Abidi, J. Duplay, A. Jada, *Arabian Journal of Geosciences*, **10**, 742-750, (2017).
52. N. Abidi, J. Duplay, F. Ayari, *Desalination and water treatment*, **54**, 1-16, (2014).
53. N. Abidi, J. Duplay, C. Kleitz, *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, **5**, 2,145-156, (2016).
54. N. Abidi, J. Duplay, A. Jada, *Desalination and water treatment*, **57**, 1-15, (2017).
55. M.A. Hameed, *Use of a Specific Type of Bentonite Clay for the Removal of Reactive Dyes*, 4, 297-302. (2018).
56. M. Blachnio, M. Zienkiewicz-Strzałka, A. Derylo-Marczewska, L. Nosach, E. Voronin, *International Journal of Molecular Sciences*. 24. 11818. 10.3390/ijms241411818. (2023).
57. F.A. Bykov, E.L. Vladimirtseva V sb. *Physica fibre materials: structure, properties, science-intensive technologies and materials*(SMARTEX) IVHPU, Ivanovo, 2022. P. 98-101.
58. F.A. Bykov, E.L. Vladimirtseva, N.L. Vladimirtseva. Vladimirtseva, N.L. Ovchinnikov, M.F. Butman, O.I. Odintsova, *Izvestiya vysshee obrazovaniya. Technology of textile industry*, **406**, 5, 123-128, (2023).
59. R. Munter, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **50**, 2, 59-80, (2001).
60. S. Korhonen, T. Tuhkanen, *Tappi J.*, **83**, 1-15, (2000).
61. F. Beltran, G. Ovejero, J. Encinar, J. Rivas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1596-1600, (1995).
62. F. Beltran, G. Ovejero, J. Garcia-Araya, J. Rivas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 1607-1611, (1995).
63. T.Y. Way, C.C. Wan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1293-1300, (1991).
64. J.F. Klausner, D.Y. Goswami, *AIChE Symp. Ser., Heat Transfer, Atlanta*, **89**, 445-451, (1995).
65. Y.H. Lee, R.D. Matthews, S.G. Pavlostathis, *Water Environ Res*, **78**, 2, 156-169, (2006).
66. W.Z. Tang, N. An, *Chemosphere*, **31**, 9, 4157-4170, (1995).
67. M.M. Hassan, C J . Hawkyard, *J Chem Technol Biotechnol* **77**, 7, 834-841, (2002).
68. F. Bergaya, G. Lagaly, *Applied clay science*, 19, 1-3, (2001).
69. Yu. I. Tarasevich, *Natural sorbents in water purification processes*. Naukova Dumka, Kiev, 1981. 212 p.
70. I. N.A. Khodosova, K.A. Pryazhentseva, S.A. Zotova, *Scientific Bulletin of VGASU. Series: High technologies. Ecology*, 1, 130-136, (2016).
71. Yu. Danchenko, V. Andronov, E. Rybka, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **4**, 12, 17-25, (2017).
72. K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, *Advances in Colloid and Interface Science*, **140**, 114-131, (2008).
73. S. Rouzière, M. S. Amara, E. Paineau, *Developments in Clay Science*, **7**, 254-278, (2016).
74. R. S. Juang, F. C. Wu, R. L. Tseng, *Environ Technol*, **18**, 525, 31, (1997).
75. A. Kicińska, R. Pomykała, *Sci Rep*, **13**, 22519 (2023).
76. V. E. Doroshenko *Chemistry and Technology of Water*, **11**, 5, 500-503, (1989).
77. S. Ts. Khankhasaeva, S. V. Badmaeva, E. C. Dashinamzhilova, *Chemistry for Sustainable Development*, **14**, 3, 311-318, (2006).
78. M. Yu. Trifonova, S. A. Dolenko, S. V. Bondarenko, *Colloid Journal*, **73**, 4, 529-534, (2011).
79. R. A. Schoonheydt, C. T. Johnston, *Developments in clay science*, **1**, 87-113, (2006).
80. R. I. Zlochevskaya, R. S. Ziangirov, E. M. Sergeev, In Sb. *Bound water in disperse systems*. Vyp. 1, 102-138, (1970).
81. B. V. Nasedkin, F. S. Kvasha, V. V. Stakhanov. *Bentonite in the Industry of Russia*, GEOS, Moscow, 2001. 136 p.

© **Ф. А. Быков** – аспирант кафедры Химической технологии волокнистых материалов (ХТВМ), Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Иваново, Россия, miss.askhabova@mail.ru; **А. С. Одинцов** – магистрант кафедры ХТВМ, ИГХТУ; **Е. Л. Владимирцева** – д-р техн. наук, профессор кафедры ХТВМ, ИГХТУ, elvladimirtseva@mail.ru; **О. И. Одинцова** – д-р техн. наук, зав. кафедры ХТВМ, ИГХТУ, odolga@yandex.ru.

© **F. A. Bykov** – PhD-student of the Department of Chemical Technology of Fibrous Materials (ChTFM), Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT), Ivanovo, Russia, baiii1@mail.ru; **A. S. Odintsov** – Master-student of the ChTFM department, ISUCT; **E. L. Vladimirtseva** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the ChTFM department, ISUCT, elvladimirtseva@mail.ru; **O. I. Odintsova** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Head of the ChTFM department, ISUCT, odolga@yandex.ru.

А. А. Курбангалеев, Ф. Х. Тазюков, А. В. Герасимов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ В МИКРОФЛЮИДНОМ КАНАЛЕ ТИПА ЁЛОЧКА

Ключевые слова: моделирование потоков в микрофлюидных устройствах, микрофлюидные каналы и процессоры, ламинарные потоки, ньютоновские жидкости.

Статья содержит результаты математического моделирования в двумерной постановке течения жидкости по каналу. Режим течения потока ламинарный. Модель тестировалась при разных режимах. Одни режимы, рассматривали поток, который проходит через микрофлюидное устройство в канале с геометрией по типу «ёлочка» в прямом направлении, другие режимы при обратном направлении потока. Микрофлюидное устройство с геометрией устройства в канале по типу «ёлочка», представляет из себя микрофлюидный канал шириной 0.2 мм и общей длиной 13мм, в котором через 5 мм от начала длины канала расположено устройство с геометрией по типу «ёлочка», представляющее из себя три диффузор-конфузора с углом раскрытия 45 градусов и катетами по 1мм. В качестве тестируемой ньютоновской жидкости взята жидкость с физическими характеристиками близкими к воде, при нормальных параметрах давления и температуры. Жидкость подается в канал с разными режимными скоростями, поэтому результат моделирования показан при разных входных скоростях и числах Рейнольдса. По результатам моделирования показана разница в падении давления на входе и выходе из канала. Результат моделирования позволяет сделать вывод о том, что с одной стороны течения, если диффузоры раскрыты поток имеет один расход, при обратном течении расход жидкости существенно падает. Полученный эффект можно назвать эффектом «запирания потока», а устройство в канале по типу «ёлочка» - «запорным механизмом или устройством». Моделирование задачи проводилось с помощью программного комплекса ANSYS-Fluent.

А. А. Kurbangaleev, F. H. Tazyukov, A. V. Gerasimov

MODELING OF FLOW IN A HERRINGBONE-TYPE MICROFLUIDIC CHANNEL

Keywords: flow modeling in microfluidic devices, microfluidic channels and processors, laminar flows, Newtonian fluids.

The article contains the results of mathematical modeling in a two-dimensional formulation of fluid flow through a channel. The flow regime is laminar. The model was tested under different regimes. Some regimes considered the flow that passes through a microfluidic device in a channel with herringbone geometry in the forward direction, other regimes with the reverse flow direction. A microfluidic device with herringbone geometry in a channel is a microfluidic channel 0.2 mm wide and 13 mm long in which a device with herringbone geometry is located 5 mm from the beginning of the channel length. It is three diffuser-confusers with an opening angle of 45 degrees and 1 mm legs. A liquid with physical characteristics close to water, under normal pressure and temperature parameters, was taken as the tested Newtonian fluid. The liquid is supplied to the channel with different flow rates, therefore the simulation result is shown for different input rates and Reynolds numbers. The simulation results show the difference in pressure drop at the input and output of the channel. The simulation result allows us to conclude that on one side of the flow, if the diffusers are open, the flow has one flow rate, while with reverse flow, the liquid flow rate drops significantly. The obtained effect can be called the "flow locking" effect, and the "herringbone" type device in the channel is called a "locking mechanism or device". The problem was simulated using the ANSYS-Fluent software package.

Введение

В настоящее время всё больший практический и научный интерес представляют устройства-процессоры, содержащие микроканалы. Процессы течения жидкостей и газов здесь несколько отличаются от течений в макромасштабе. На главенствующую роль вступают физические процессы, которыми в макромасштабе, обычно пренебрегают. Такие технологии востребованы в области медицины, химической, биохимической и других отраслях промышленности. Микроканалы, по которым происходит движение жидкостей и газов имеют очень малые размеры, порядка от микрометра до сотен микрометров [1,2].

Сеть микроканалов, представляет из себя микрофлюидный чип на подложке, вытравленной или отлитый из стекла, металлов, кремния или из различных полимеров. Микрочипы служат для смешивания, перекачки, сортировки, или для контроля исследуемой среды. Преимущества микрофлюидных технологий по отношению к крупнотоннажным производствам обусловлены много меньшими размерами каналов, и

акцент здесь приходится на другие физические свойства [3-5].

Например, в микрофлюидных системах возрастает эффект влияния свойств поверхности канала, такие как его шероховатость и однородность, в следствии того, что в подобных системах в большинстве случаев реализуются ламинарные потоки. В случаях необходимости скорейшего перемешивания, поверхность, напротив, должна быть шероховатая. Также надо отметить, что в микрофлюидных технологиях огромную роль начинают играть диффузионные процессы и силы поверхностного натяжения, а силы тяжести наоборот сильно ослабевают в силу малого объёма. В связи с этим микрофлюидные процессы имеют ряд существенных преимуществ:

- малый объём образца, и низкий расход реагентов позволяет создавать постоянный градиент концентраций для реагирующих компонентов, тем самым повышается возможность постановки более высокоточных экспериментов;

- высокая точность управления процессом смешения и нагрева или охлаждения жидкостей и газов позволяет лучше контролировать состояние клеточной микросреды при имитировании физиологии;

- быстрая передача тепла благодаря высокому значению отношения площади поверхности к объему позволяет проводить быстрые химические реакции;

- высокая точность и повторяемость результатов способствует быстрой интеграции различных компонентов, в том числе оптических и электронных в одном устройстве;

- реакции проходят в закрытых системах, где исключена контаминация, а объемы реагентов минимальны, что позволяет более безопасно работать с реагентами и биологическими образцами;

- проводить исследования и анализы, которые ранее не осуществлялись. Например, создание капель нужного размера очень малых объемов, в которых можно обеспечить условия для изоляции отдельных клеток или молекул.

Таким образом, микрофлюидные технологии обеспечивают массу возможностей для снижения материальных ресурсов и затрат энергии в таких сферах как: медицина, фармацевтика, биология, химическая и сельское хозяйство, а также в других областях промышленности, являясь выделенной новой современной отдельной востребованной ветвью науки [6-9].

В данной работе представлен микрофлюидный канал по типу ёлочка. Показаны результаты моделирования прохождения ламинарного потока через канал в прямом и обратном направлении. Показаны графики распределения давления.

Область моделируемого течения представлена на рис. 1.

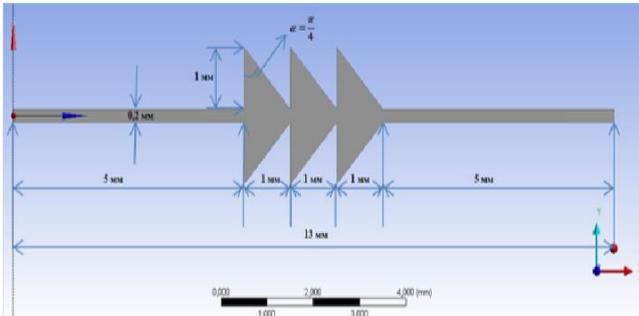


Рис. 1 – Схема канала по типу ёлочка
Fig. 1 – Channel diagram by herringbone type

Тестируемая жидкость с физическими и режимными характеристиками, представлена в таблице 1.

Математическая постановка задачи

В математической модели предполагается: - режим течения в канале - ламинарный, модель двумерная и без учета действия массовых сил. На основе этих предположений строится система уравнений Навье-Стокса в декартовой системе координат (x, y) (1) [10], с вектором скорости для двух компонент $V = (u, v)$.

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0; \\ \rho \left[\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right] = - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right]; \\ \rho \left[\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right] = - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left[\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right]; \end{cases} \quad (1)$$

где ρ – плотность, μ – динамическая вязкость, p – давление.

Таблица 1 - Физические и режимные характеристики жидкости

Table 1 - Physical and operating characteristics of the liquid

Физические и режимные характеристики жидкости	(H ₂ O)	Число Рейнольдса - Re
Плотность ρ [кг/м ³]	1000	
Динамическая вязкость μ [10 ⁻⁶ Па · с]	1000	
Скорости потока u [м/с]:	0.0005	0,1
	-0.0005	0,1
	0.005	1
	-0.005	1
	0.05	10
	-0.05	10

Краевые условия

В качестве граничных условий: во входном сечении канала задаются: профили скорости и начальные параметры вида: $\varphi(x, y) = (u, v, \mu, \rho)$. В выходных сечениях задаются «мягкие» граничные условия [11] – распределение первых производных искомых зависимых функций вида (2):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \sigma(x), \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \sigma(y), \quad (2)$$

при установившемся течении $\sigma(x) = \sigma(y) = 0$.

Реализация

Для модели построена адаптированная сетка с подслоем вблизи стенок. Основной слой потока имеет более разреженную сетку, а при приближении к стенкам происходит сгущение, с семью подслоями. В областях, примыкающих к угловым точкам, используется метод разложения в ряды [8].

На рис. 2 показана сетка для части канала.



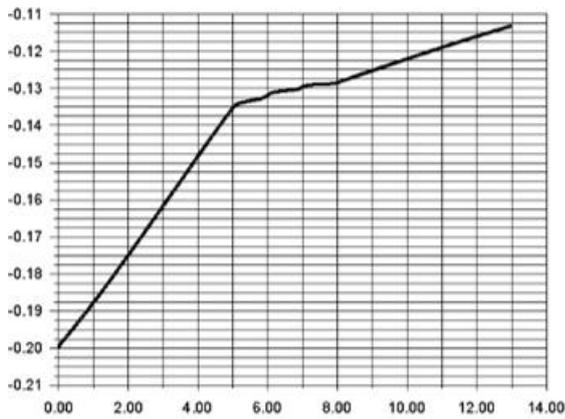
Рис. 2 - Сетка для части канала
Fig. 2 - Grid for a part of the channel

Для проверки на сходимость задача решалась на сетках с разным количеством узлов. С начала число узлов составляло 153 654, затем 356 087, затем 581 235 и 6983661. Разница в результатах по значению абсолютной скорости и давлению между задачами с сетками 581 235 и 6983661 не превысила 2%, и при увеличении числа узлов результат практически не изменялся, что позволило судить о сходимости задачи.

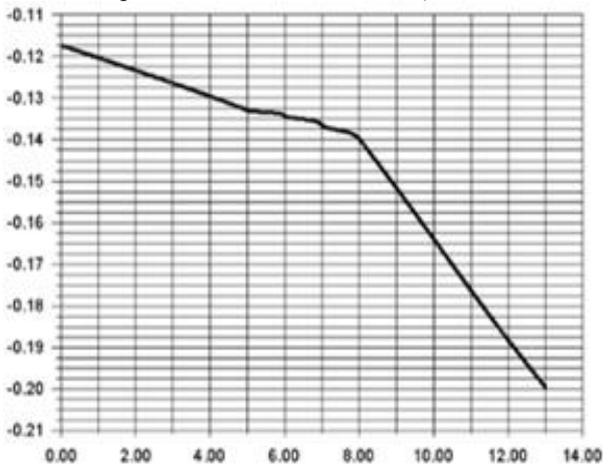
Проверка задачи на устойчивость обеспечивается условием Куранта, который по умолчанию заложен в программный комплекс ANSYS-Fluent.

Результаты моделирования

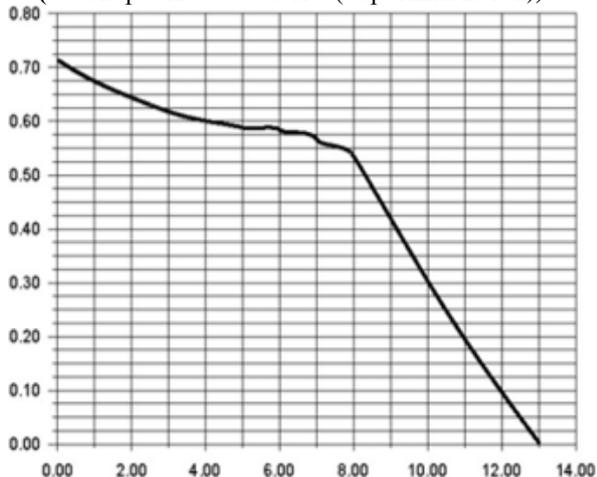
На рис. 3 представлены графики распределения давления вдоль осевой линии канала.



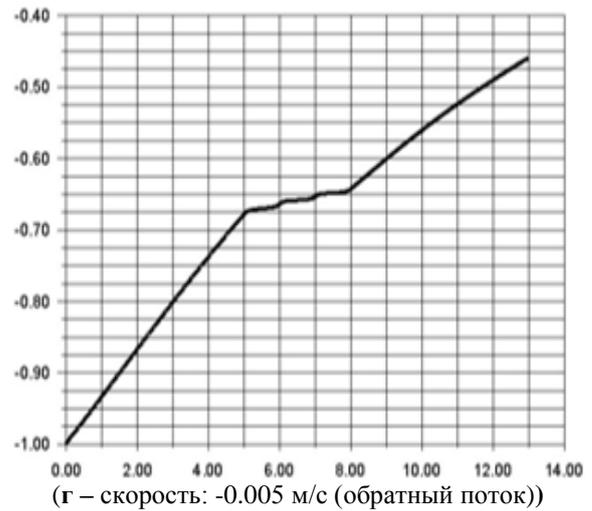
(а - скорость на входе 0.0005 м/с (Re = 0,1))



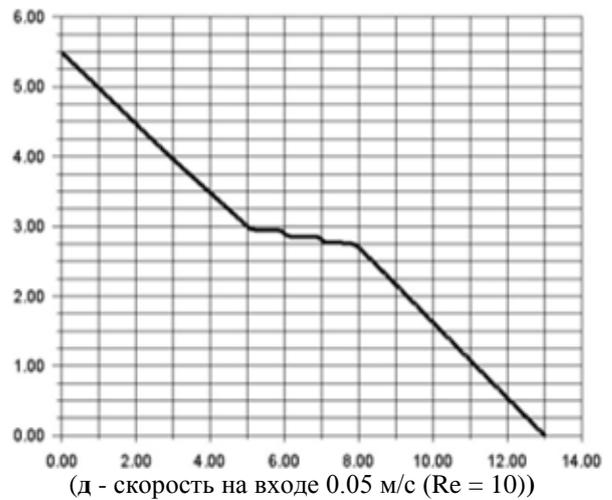
(б - скорость: -0.0005 м/с (обратный поток))



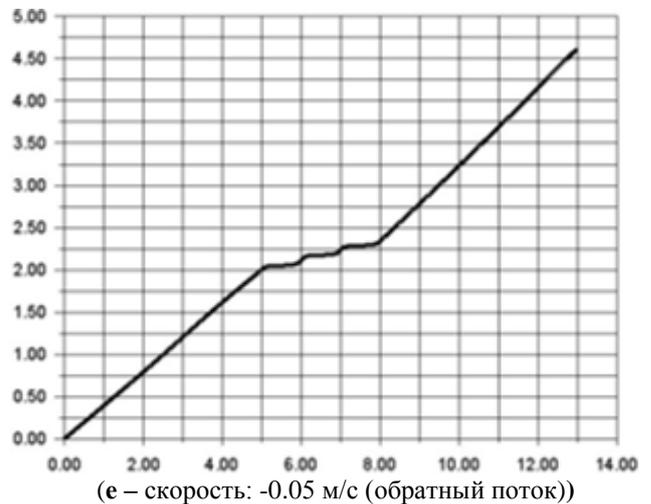
(в - скорость на входе 0.005 м/с (Re = 1))



(г - скорость: -0.005 м/с (обратный поток))



(д - скорость на входе 0.05 м/с (Re = 10))



(е - скорость: -0.05 м/с (обратный поток))

Рис. 3 – Графики распределения давления вдоль осевой линии канала. Движение потока в прямом и обратном направлении

Fig. 3 – Graphs of pressure distribution along the centerline of the channel

Из анализа представленных графиков можно видеть:

1) по графикам (а) и (б) при скорости на входе 0.0005 м/с ($Re = 0,1$) и - 0.0005 м/с (движение потока в обратном направлении) перепад давления между входным и выходным сечением одинаков $\Delta p = 0,007$

Па, что свидетельствует о том, что реализуется условия выполнения гипотезы Стокса;

2) по графикам (в) и (г) при скорости на входе 0.005 м/с ($Re = 1$) и - 0.005 м/с (движение потока в обратном направлении) перепад давления между входным и выходным сечением уже не одинаков $\Delta p = 0,05$ Па и $\Delta p = 0,03$ Па;

3) по графикам (д) и (е) при скорости на входе 0.05 м/с ($Re = 10$) и - 0.05 м/с (движение потока в обратном направлении) перепад давления между входным и выходным сечением ещё более отличается $\Delta p = 0,15$ Па и $\Delta p = 0,3$ Па.

Заключение

По результатам моделирования определено, что микроканал по типу ёлочка может служить «запирающим» устройством по типу жидкостного диода, способным контролировать протиток. Как было указано выше, из анализа графиков для распределения давлений вдоль осевой линии канала можно сделать вывод о том, что по гипотезе Стокса данный эффект усиливается с ростом значения числа Рейнольдса, за счёт увеличения скорости потока. Влияние конвективных слагаемых с увеличением значения числа Рейнольдса возрастает и влияние нелинейности в уравнениях Навье-Стокса, только усиливается.

В итоге, данный процесс приводит к увеличению разности перепадов давления в прямом и обратном направлении потока, что способно приводить к изменению расхода вещества (жидкости) в прямом и обратном направлении. Также, в дальнейшем следует предположить, что данный эффект будет усиливаться и при увеличении количества диффузоров - конфузоров в канале, но для проверки этой гипотезы следует проводить дополнительные исследования.

Литература

1. R Seemann. et al. *Reports on progress in physics*, **75**, 1, 16601-16606 (2012).
2. M.T. Guo et al. *Lab on a Chip*, **12**, 3, 2146-2155 (2012).
3. A. Günther, K.F. Jensen *Lab on a Chip*, **6**, 12, 1487-1503 (2006).

4. P.M. Günther et al. *Chemical engineering & technology* **28**, 4, 520-527 (2005).
5. C.E. Stanley, R.C.R. Wootton, A.J. de Mello *CHIMIA International Journal for Chemistry*, **66**, 3, 88-98 (2012);
6. I. Shestopalov, J.D. Tice, R.F. Ismagilov *Lab on a Chip*, **4**, 4 316-321 (2004).
7. C.C. Lee et al. *Nucleic Acids Research*. **38**, 8. 2514-2521 (2010).
8. P. Tabeling *Current Opinion in Biotechnology*. **25**, 129-134 (2014).
9. A. Rakszewska, J. Tel, V. Chokkalingam, W.T.S. *NPG Asia Materials*. **6**, 13. (2014).
10. А.Л. Буляница *Научное Приборостроение*, **15**, 2. 51-66 (2005).
- 11 А.А.Курбангалеев, Ф.Х. Тазюков, А.Ф. Батталов, С.Р. Еникеева., С.А. Лившиц *Научно-технический сборник вестни газовой науки*, **48**, 3. 261-268. (2021).
12. Н.А.Филатов Дисс. канд. техн. Наук, Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук, Санкт-Петербург, 2022. 147 с.

References

1. R. Seemann et al. *Reports on progress in physics*, **75**, 1, 16601-16606 (2012).
2. M.T. Guo et al. *Lab on a Chip*, **12**, 3, 2146-2155 (2012).
3. A. Günther, K.F. Jensen *Lab on a Chip* **6**, 12, 1487-1503 (2006).
4. P.M. Günther et al. *Chemical engineering & technology* **28**, 4, 520-527 (2005).
5. C.E. Stanley, R.C.R. Wootton, A.J. de Mello *CHIMIA International Journal for Chemistry* **66**, 3, 88-98 (2012);
6. I. Shestopalov, J.D. Tice, R.F. Ismagilov *Lab on a Chip* **4**, 4 316-321 (2004).
7. C.C. Lee et al. *Nucleic Acids Research*. 2010. **38**, 8. 2514-2521 (2010).
8. P. Tabeling *Current Opinion in Biotechnology*. **25**, 129-134 (2014).
9. A. Rakszewska, J. Tel, V. Chokkalingam, W.T.S. *NPG Asia Materials*. **6**, 133. (2014).
10. Bulyanitsa A. L. *Scientific Instrumentation*. **15**, 2. 51-66 (2005).
11. A. A. Kurbangaleev *Scientific and technical collection of the journal of gas science*. **48**, 3. 261-268 (2021).
12. N. A. Filatov *Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences* St. Petersburg National Research Academic University named after Zh.I. Alferov of the Russian Academy of Science St. Petersburg, 2022. 147 p.

© **А. А. Курбангалеев** – кандидат технических наук, доцент кафедры Интеллектуальных систем и управления информационными ресурсами (ИСУИР), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, arturkurbangaleev@rambler.ru; **Ф. Х. Тазюков** – доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры Основ конструирования и прикладной механики, КНИТУ, tazyukov@mail.ru; **А. В. Герасимов** – доктор технических наук, доцент кафедры ИСУИР, КНИТУ, aleks_gerasimov@mail.ru; gerasimov@kstu.ru.

© **А. А. Kurbangaleev** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the Department of Intelligent Systems and Information Resource Management (ISIRM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, arturkurbangaleev@rambler.ru; **F. Kh. Tazyukov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Senior Researcher, Professor, the Department of Fundamentals of Design and Applied Mechanics, KNRTU, tazyukov@mail.ru; **A. V. Gerasimov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, the ISIRM department. KNRTU, aleks_gerasimov@mail.ru; gerasimov@kstu.ru.

А. Г. Лаптев, Е. А. Лаптева, С. У. О. Аласгарли

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОХЛАЖДЕНИЯ ГАЗА В СКРУББЕРЕ С БАРБОТАЖНЫМИ ТЕРЕЛКАМИ

Ключевые слова: теплообмен, охлаждение газа, барботажный слой, контакт фаз, тепловая эффективность.

Для решения задач проектирования или модернизации промышленных аппаратов в химической технологии и энергетике рассмотрен процесс контактного охлаждения газа в развитом барботажном слое на провальных и ситчатых тарелках в скрубберах. При составлении математической модели теплообмена использованы уравнения теплового баланса в интегральной и локальной формах для вычисления температур газа и жидкости, а также влагосодержания. Применяется метод теплового и массообменного числа единиц переноса для вычисления эффективности процессов в газовой фазе. Принята модель идеального вытеснения газовой фазы по высоте барботажного слоя, с применением которой вычисляется температура газа на выходе с тарелками. Температура жидкой фазы находится из решения дифференциального уравнения теплообмена с объемным межфазным источником или из уравнения теплообмена в интегральной форме (теплового баланса). Представлены системы уравнений идеализированных моделей явлений переноса, а также с учетом структуры потока жидкой фазы. Даны выражения для вычисления числа Нуссельта и Шервуда в газовой фазе, а также коэффициента турбулентной теплопроводности в жидкой. Применяется модель локальной изотропной турбулентности в ядре жидкой фазы. Рассмотрены различные режимы охлаждения воздуха водой на провальных и ситчатых тарелках. Показано согласование расчетной тепловой эффективности охлаждения газа с экспериментальными данными на провальной тарелке в скруббере в зависимости от скорости газа в колонне при различной высоте барботажного (пенного) слоя. Даны расчетные профили температуры жидкой фазы по длине тарелки по различным моделям. Сделаны выводы о применимости представленных математических моделей в зависимости режимных и конструктивных параметров тарелок. Разработанная математическая модель может применяться при проектировании, диагностике и совершенствовании барботажных скрубберов охлаждения газов в топливно-энергетическом комплексе, нефтехимии и в других отраслях промышленности.

A. G. Laptev, E. A. Lapteva, S. Alasgarli

MATHEMATICAL MODEL AND EFFICIENCY OF GAS COOLING IN A SCRUBBER WITH BUBBLE TROWELS

Keywords: heat and mass transfer, gas cooling, bubble layer, phase contact, thermal efficiency.

To solve problems of designing or upgrading industrial apparatuses in chemical engineering and power engineering, the process of contact cooling of gas in a developed bubbling layer on dip and sieve plates in scrubbers is considered. When compiling a mathematical model of heat and mass transfer, heat balance equations in integral and local forms are used to calculate gas and liquid temperatures, as well as moisture content. The method of heat and mass transfer number of transfer units is used to calculate the efficiency of gas phase processes. A model of ideal displacement of the gas phase along the height of the bubbling layer is adopted, using which the gas temperature at the outlet with plates is calculated. The temperature of the liquid phase is found from the solution of the differential equation of heat transfer with a volumetric interphase source or from the heat transfer equation in integral form (heat balance). Systems of equations of idealized models of transfer phenomena are presented, as well as taking into account the structure of the liquid phase flow. Expressions are given for calculating the Nusselt and Sherwood numbers in the gas phase, as well as the coefficient of turbulent thermal conductivity in the liquid phase. A model of local isotropic turbulence in the liquid phase core is used. Various modes of air cooling with water on dip and sieve trays are considered. The agreement between the calculated thermal efficiency of gas cooling and experimental data on a dip tray in a scrubber is shown depending on the gas velocity in the column at different heights of the bubbling (foam) layer. Calculated profiles of the liquid phase temperature along the tray length are given for various models. Conclusions are made about the applicability of the presented mathematical models depending on the regime and design parameters of the trays. The developed mathematical model can be used in the design, diagnostics and improvement of bubbling scrubbers for cooling gases in the fuel and energy complex, petrochemistry and other industries.

Введение

На различных промышленных предприятиях нефтегазохимического комплекса и на ТЭС применяются скрубберы-охладители для «мокрой» очистки газов от различного вида дисперсной фазы и снижения температуры. Скрубберы различаются по конструктивным и режимным характеристикам и основными типами являются: центробежные, насадочные, полые распылительные, Вентури и тарельчатые [1-4]. Выбор типа скруббера зависит от требований технологического регламента

предприятий, свойств и температуры охлаждаемого и очищаемого газа. Тарельчатые скрубберы характеризуются высокой тепловой эффективностью, но ограничением является повышенное содержание грубодисперсной фазы в газе, которая может забить отверстия контактных устройств барботажного типа. Для загрязненных газов могут применяться провальные (противоточные) тарелки с большим диаметром отверстий (15-20 мм) или щелевые и решетчатые. Однако провальные тарелки имеют относительно

небольшой интервал устойчивой работы в зависимости от нагрузок по газу и жидкости.

Ситчатые и струйные тарелки являются альтернативой провальным если концентрация и размеры дисперсной фазы в газах относительно небольшие. Расчет эффективности процессов в скрубберах с барботажными тарелками в основном выполняется по эмпирическим или полуэмпирическим зависимостям, что ограничивает область их применения [2,5,6].

Целью данной работы является представление математической модели и алгоритма расчета тепловой эффективности провальных и ситчатых тарелок с минимальным привлечением экспериментальных данных, а также с учетом гидродинамической структуры потока барботажного (пенного) слоя.

Теоретические основы моделирования

Теоретической основой математического моделирования явлений переноса в двухфазных средах являются математические следствия фундаментальных законов сохранения импульса, массы и энергии, а также условия термодинамического равновесия. Законы сохранения представляются в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных и для двухфазной среды записываются отдельно для сплошной и дисперсной [7]. В барботажном слое сплошной фазой является жидкость в которой по возможности равномерно распределяются газовые струи и пузыри, через межфазную поверхность которых происходит обмен импульсом, массой и энергией. При наличии в газе дисперсной фазы за счет градиентно-инерционного и турбулентного механизмов происходит миграция частиц и осаждение на поверхности раздела, таким образом, газ очищается от пыли и других видов загрязнений [8]. Охлаждение газа происходит за счет молекулярного и конвективного механизмов при соприкосновении фаз, а также за счет конденсационного, т.е. за счет конденсации влаги на межфазной поверхности если $C_{г} > C_{г}^*$, где $C_{г}$ – концентрация влаги в газовой фазе; $C_{г}^*$ – концентрация на линии насыщения на границе раздела фаз при $\varphi = 100\%$ и температуре $T_{ж}$, где φ – относительное влагосодержание, %; $T_{ж}$ – температура жидкой фазы. Механизм конденсационного охлаждения газа дает возможность даже охладить газ ниже температуры точки росы [1].

Схемы взаимодействия фаз на тарелках даны на рис. 1.

Тепловой баланс охлаждения газа

$$\begin{aligned} Q &= Lc_{рж}(T_{жк} - T_{жн}) + Q_{п} = \\ &= G(I_{н} - I_{к}) + Gc_{рж}T_{жк}(C_{гн} - C_{гк}), \end{aligned} \quad (1)$$

где Q – тепловой поток, Вт; L, G – массовые расходы жидкости и газа, кг/с; $T_{жн}, T_{жк}$ – температуры жидкой фазы на входе в барботажный слой и на выходе, °C; $I_{н}, I_{к}$ – удельная энтальпия газа на

входе и выходе, Дж/кг; $C_{гн}, C_{гк}$ – начальное и конечное влагосодержание газа, кг/кг; $c_{рж}$ – удельная теплоемкость жидкости, Дж/(кгK); $Q_{п}$ – тепловые потери, которые незначительные и ими обычно пренебрегают. В правой части (1) правое слагаемое учитывает поток теплоты за счет приращения массы жидкости при конденсации влаги.

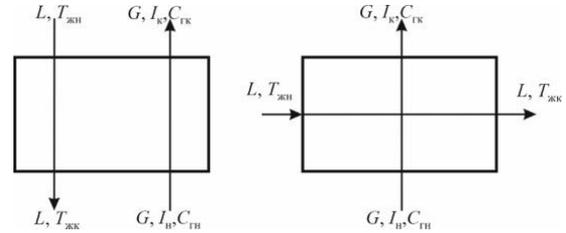


Рис. 1 – Схемы взаимодействия газа и жидкости на тарелках. Слева – провальная тарелка; справа – тарелка перекрестного тока

Fig. 1 – Schemes of gas-liquid interaction on the plates. On the left - failure plate; on the right - cross-current plate

При составлении теплового баланса (1) приняты следующие допущения: температуры жидкой фазы на входе и выходе тарелок равномерные, т.е. осредненные в данных сечениях; энтальпия газа и влагосодержание на входе на тарелки постоянные в данных сечениях; энтальпия и влагосодержание газа на выходе из барботажного слоя на некотором расстоянии выше слоя усредняются за счет перемешивания газа в межтарельчатом пространстве; массовые расходы фаз постоянные.

При конденсационном охлаждении газа основное сопротивление тепло-и массообмену сосредоточено в газовой фазе, поэтому коэффициенты теплопередачи и массопередачи практически равны коэффициентом теплоотдачи и массоотдачи в газовой фазе. Причем используя аналогию Льюиса плотность теплового потока записывается в виде $q = \beta_x(I - I^*)$, β_x – коэффициент массоотдачи, отнесенной к разности влагосодержаний, кг/(м²с); I^* – удельная энтальпия газа на линии насыщения при $T_{ж}$, Дж/кг. Представленная форма записи упрощает расчеты теплообмена и используется как для градирен, так и для скрубберов [9,10].

Как обосновано в следующем разделе в пенном слое на провальных тарелках практически идеальное вытеснение газа и полное перемешивание жидкой фазы, что значительно упрощает расчеты тепловой эффективности. Для ситчатых тарелок представлена математическая модель тепло-и массообмена с учетом структуры потока жидкой фазы.

Дифференциальное уравнение теплообмена в жидкой фазе турбулентного барботажного слоя при стационарном режиме записывается с применением объемного локального или осредненного по всему объему источника теплоты от газовой фазы. Это уравнение записывается для ядра жидкой фазы в двумерной форме учитывая, что по высоте

барботажного слоя в ядре жидкой фазы практически полное перемешивание

$$\rho_{ж}c_{рж}u_{ж}(r)\frac{\partial T_{ж}}{\partial x} = \lambda_{тж}\frac{\partial^2 T_{ж}}{\partial x^2} + \lambda_{тж}\frac{\partial^2 T_{ж}}{\partial r^2} + \beta_x a_v (I - I^*) \quad (2)$$

где $u_{ж}(r)$ – скорость жидкости, как функция поперечной координаты, м/с; $\lambda_{тж}$ – коэффициент турбулентной теплопроводности в ядре жидкой фазы, Вт/(мК); a_v – удельная площадь межфазной поверхности в барботажном слое, м²/м³; r, x – поперечная и продольная координаты на плоскости тарелки, м. Размерность всех членов в уравнении (2) Вт/м³.

При $x = 0$ – вход жидкой фазы на тарелку;

при $x = l_{ж}$ – выход жидкости через переливную планку; $l_{ж}$ – длина пути жидкой фазы на тарелке.

Профиль скорости $u_{ж}(r)$ может определяться экспериментально или из численного решения системы уравнений движения жидкой фазы [11,12].

Уравнение (2) решается совместно с выражением тепловой эффективности при идеальном вытеснении в газовой фазе, которое, как известно, имеет вид

$$\frac{I_{н} - I_{к}}{I_{н} - I^*} = 1 - \exp\left(-\frac{\beta_x F}{G}\right), \quad (3)$$

где $I^* = f$ ($T_{ж}$ при $\varphi = 100\%$); F – площадь поверхности контакта фаз, м².

Концентрация влаги $C_{ГК}$ на выходе из барботажного слоя находится из выражения массообменной эффективности при идеальном вытеснении газа

$$\frac{C_{Гн} - C_{ГК}}{C_{Гн} - C_{Г}^*} = 1 - \exp\left(-\frac{\beta_r F \rho_r}{G}\right), \quad (4)$$

где $C_{Г}^* = f$ ($T_{ж}$ при $\varphi = 100\%$); β_r – коэффициент массоотдачи в газовой фазе, м/с.

Таким образом, представлена система из трех взаимосвязанных уравнений с тремя неизвестными – $T_{ж}$, $I_{к}$ и $C_{ГК}$.

Решение системы уравнений (2)-(4) показано в следующих разделах.

Идеализованные модели структуры потоков

Известно, что газ в барботажном слое на тарелках провального и перекрестного тока движется практически в режиме идеального вытеснения. Кроме этого переходя от нижней тарелке к верхней в межтарельчатом пространстве (выше барботажного слоя) происходит полное перемешивание в газовой фазе, т.е. поступающий газ на следующую тарелку имеет постоянную по сечению температуру и концентрацию перед входом в барботажный слой. Это допущения, которые подтверждаются экспериментально, значительно упрощают составление математической модели теплообмена. С гидродинамической

структурой потока жидкой фазы в барботажном слое не все так однозначно. Если по высоте барботажного слоя при турбулентном режиме в ядре жидкой фазы принимается идеальное перемешивание, то в поперечном и продольном направлениях движения жидкости по плоскости тарелки от приемного порога к сливному (на тарелках не провального типа) структура потока более сложная и может иметь как циркуляционные контуры у стенки колонны, полное перемешивание сразу за приемной планкой и перед сливной (в режиме устойчивого барботажа), то в центре колонны профиль скорости жидкой фазы может иметь гидродинамические неоднородности, которые усиливаются при увеличении диаметра колонны, что снижает эффективность теплообмена. Структура потока в таких случаях описывается диффузионной или ячеечной моделям из которых могут составляться комбинированные модели с учетом рецикла и байпаса жидкой фазы [6,11,13]. Однако в колоннах диаметром более 1,2-1,6 метров применяются двух и более поточные тарелки, что значительно снижает гидродинамические неравномерности, т.к. длина пути жидкости, как правило не более одного метра на поток.

На провальных тарелках явления переноса имеют стохастическую природу из-за прохождения жидкости и газа в противотоке через отверстия в тарелках. Из-за этого режим устойчивой работы таких тарелок значительно меньше, чем у ситчатых и, тем более, клапанных и колпачковых. Одно, применение провальных тарелок в скрубберах охлаждения и очистки газа от дисперсной фазы целесообразно при больших концентрациях частиц, которые могут забивать отверстия на ситчатых и клапанных тарелках, в отличии от провальных противоточных с большим диаметром (10-20 мм) отверстий или щелей. Кроме этого провальные тарелки сравнительно просто очищаются от прилипающей дисперсной фазы и имеют меньшую стоимость.

Таким образом, первоначально рассмотрим идеализованные модели гидродинамической структуры потоков на провальных тарелках, которые в качестве первого приближения могут применяться и на тарелках перекрестного тока, а именно идеальное вытеснение газовой фазы и идеальное перемешивание жидкой.

Тепловую эффективность охлаждения газа при непосредственном контакте с жидкой фазой запишем в известной форме при условии идеального вытеснения

$$E_{Г} = \frac{T_{Гн} - T_{Гк}}{T_{Гн} - T_{жк}} = 1 - \exp(-N_{Г}), \quad (5)$$

где $T_{Гн}, T_{Гк}$ – начальная и конечная температуры газа, °С; $T_{жк}$ – конечная температура охлаждающей жидкости, которая при условии идеального смешения будет равна средней, т.е. $T_{жк} = T_{ж ср}$;

$N_{Г}$ – тепловое число единиц переноса, которое имеет вид

$$N_{\Gamma} = \frac{KF}{c_{\text{пр}}V_{\Gamma}\rho_{\Gamma}}, \quad (6)$$

где K – коэффициент теплопередачи, Вт/(м² К); F – площадь межфазной поверхности контакта фаз, м²; V_{Γ} – объемный расход газа, м³/с; $c_{\text{пр}}$ – удельная теплоемкость газа, Дж/(кг К); ρ_{Γ} – плотность газа, кг/м³.

При охлаждении газа жидкой фазой основное сопротивление теплопередачи сосредоточено в газовой фазе, тогда коэффициент теплопередачи практически равен коэффициенту теплоотдачи в газовой фазе, т.е. $K = \alpha_{\Gamma}$, где α_{Γ} – коэффициент теплоотдачи в газовой фазе, Вт/(м² К). Значение площади межфазной поверхности в турбулентном барботажном слое определить крайне затруднительно, поэтому чаще при экспериментальных исследованиях тепло- и массообменных процессов на барботажных тарелках находится произведение $(\beta_{\Gamma}F)$ (м³/с) и $(\alpha_{\Gamma}F)$ (Вт/К), где β_{Γ} , α_{Γ} – средние коэффициенты массоотдачи, м/с и теплоотдачи, Вт/(м² К). При обобщении экспериментальных данных многие авторы относят произведения $(\beta_{\Gamma}F)$ и $(\alpha_{\Gamma}F)$ к рабочей площади тарелок, т.е. $\beta_{\Gamma f} = (\beta_{\Gamma}F)/S_{\Gamma}$ м/с; $\alpha_{\Gamma f} = (\alpha_{\Gamma}F)/S_{\Gamma}$ Вт/(м² К), где S_{Γ} – рабочая площадь тарелки, м². Обобщенные зависимости представляются в виде критериальных выражений вида

$$Sh_{\Gamma} = A Re_{\Gamma}^m We^n Sc_{\Gamma}^k, \quad (7)$$

$$Nu_{\Gamma} = A Re_{\Gamma}^m We^n Pr_{\Gamma}^k, \quad (8)$$

где $Sh_{\Gamma} = \beta_{\Gamma f} \chi / D_{\Gamma}$ – число Шервуда; $Nu_{\Gamma} = \alpha_{\Gamma f} \chi / \lambda_{\Gamma}$ – число Нуссельта; $Re_{\Gamma} = w_{\Gamma} \chi / \nu_{\Gamma}$ – число Рейнольдса; w_{Γ} – скорость газа в колонне, м/с; $We = \sigma / (\rho_{\text{ж}} g h_{\text{ст}}^2)$ – число Вебера; $Sc_{\Gamma} = \nu_{\Gamma} / D_{\Gamma}$ – число Шмидта; $Pr_{\Gamma} = \nu_{\Gamma} / a_{\Gamma}$ – число Прандтля; χ – капиллярная постоянная, м; $(\chi = \sqrt{\sigma / \rho_{\text{ж}} g})$; D_{Γ} – коэффициент диффузии (в данном случае влаги) компонента в газовой фазе, м²/с; λ_{Γ} – коэффициент теплопроводности, Вт/(м К); ν_{Γ} – кинематический коэффициент вязкости газа, м²/с; a_{Γ} – коэффициент температуропроводности, м²/с; σ – поверхностное натяжение, Н/м; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, кг/м³; $h_{\text{ст}}$ – высота статического столба жидкости на тарелке, м.

Коэффициент пропорциональности A и показатели степеней m , n и k при критериях подобия находятся экспериментально для каждой конструкции тарелки и представлены в научных статьях и монографиях [2,5]. Например, для провальной тарелки $A = 1,53$; $m = 0,72$; $n = -0,25$; $k = 0,5$; для ситчатой тарелки $A = 2,5$; $m = 0,72$; $n = -0,25$; $k = 0,5$.

Учитываем выше изложенное число единиц переноса N_{Γ} (6) запишется в виде

$$N_{\Gamma} = \frac{\beta_{\Gamma f} S_{\Gamma}}{w_{\Gamma} S_{\text{К}}}, \quad (9)$$

где $V_{\Gamma} = w_{\Gamma} S_{\text{К}}$, м³/с; $S_{\text{К}}$ – площадь поперечного сечения колонны, м².

Расчет тепловой эффективности (5) для провальных и ситчатых тарелок удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [2] (рис.2).

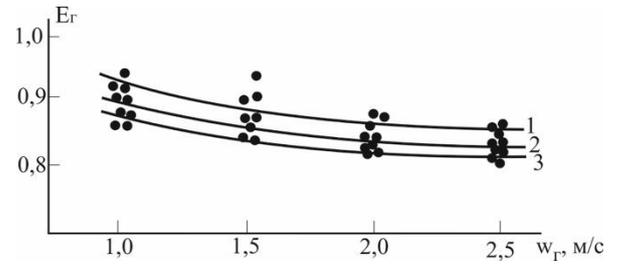


Рис. 2 – Зависимость эффективности E_{Γ} от скорости газа при $T_{\Gamma,н}=200^{\circ}\text{C}$ и удельном расходе $V_{\text{ж ст}} = 3,5 \text{ м}^3 / (\text{м} \cdot \text{ч})$; высота газожидкостного слоя: 1 - 0,105 м; 2 - 0,055 м; 3 - 0,03 м. Точки – экспериментальные данные [2], сплошные линии – расчет по выражению (5)

Fig. 2 – Dependence of efficiency on gas velocity at $T_{\Gamma,н}=200^{\circ}\text{C}$ and specific flow rate $V_{\text{лиq}}=3,5 \text{ м}^3 / (\text{м} \cdot \text{ч})$; height of gas-liquid layer: 1 - 0.105 m; 2 - 0.055 m; 3 - 0.03 m. Dots - experimental data [2], solid lines - calculation by expression (5)

Первоначально рассмотрим пример расчета охлаждения сухого газа ($\varphi_{\text{н}} \approx 0\%$).

Для жидкой фазы запишем поток теплоты

$$Q = Lc_{\text{рж}}(T_{\text{жк}} - T_{\text{жн}}) = \alpha_{\Gamma f} S_{\Gamma} \Delta T_{\text{Гср}}, \quad (10)$$

$\Delta T_{\text{Гср}} = (\Delta T_{\delta} - \Delta T_{\text{м}}) / \ln(\Delta T_{\delta} / \Delta T_{\text{м}})$ – средняя логарифмическая движущая сила теплопередачи, °С; $\Delta T_{\delta} = T_{\text{Гн}} - T_{\text{жк}}$; $\Delta T_{\text{м}} = T_{\text{Гк}} - T_{\text{жк}}$ – большая и меньшая движущая сила теплообмена в газовой фазе, °С; принято, что при идеальном смешении $T_{\text{жк}} = T_{\text{жср}}$.

Таким образом, из выражений (5) и (10) запишем температуры газа и жидкости

$$T_{\text{Гк}} = T_{\text{Гн}} - E_{\Gamma} (T_{\text{Гн}} - T_{\text{жк}}), \quad (11)$$

$$T_{\text{жк}} = T_{\text{жн}} + \frac{\alpha_{\Gamma f} S_{\Gamma} \Delta T_{\text{Гср}}}{Lc_{\text{рж}}}. \quad (12)$$

Для решения системы уравнений (11), (12) задаются условия на выходе: $T_{\text{Гн}}$, $T_{\text{жн}}$, L , G и конструктивные характеристики тарелки, а также требуемая температура газа на выходе $T_{\text{Гк}}$.

При условии равномерной работы, вычисляются гидравлические характеристики барботажа (w_{Γ} , $h_{\text{ст}}$), далее коэффициент теплоотдачи $\alpha_{\Gamma f}$ и тепловая эффективность E_{Γ} . Затем из решения уравнений (11),

(12) в итерационном цикле находятся значения температур газа $T_{ГК}$ и жидкости $T_{ЖК}$ на выходе с тарелки.

Пример расчета для воздух-вода при заданном температурном режиме.

Задано: $T_{ГН} = 85^{\circ}\text{C}$, $T_{ЖН} = 15^{\circ}\text{C}$, $L = 5$ кг/с, $G = 1,0$ кг/с. Требуемая температура на выходе $T_{ГК} = 40^{\circ}\text{C}$. Тарелка провального типа, принимаем при устойчивом режиме барботажа $w_r \approx 1,0$ м/с, при нормальных условиях.

Диаметр колонны (тарелки)
 $D_k = \sqrt{4G / (\rho_r \pi w_r)} = 1,10$ м, $S_T = 0,95$ м² (плотность воздуха при средней температуре $T_{Гср} = 62^{\circ}\text{C}$, $\rho_r = 1,05$ кг/м³, $c_{пр} = 1,005$ кДж/(кг К)). Тепловая эффективность задается 0,7. При первом приближении задается $T_{жср} = 20^{\circ}\text{C}$. Число единиц переноса при идеальном вытеснении $N_T = \ln(1 - E_T)^{-1} = 1,20$, где $N_T = \alpha_{Тf} S_T / (\rho_r c_{пр} w_r S_k)$, на провальной тарелке $S_T = S_k$.

Требуемое значение коэффициента теплоотдачи $\alpha_{Тf} = N_T c_{пр} w_r \rho_r = 1266,3$ Вт/(м²К). Большая и меньшая разности температур $\Delta T_{\delta} = 85 - 20 = 65^{\circ}\text{C}$; $\Delta T_M = 40 - 20 = 20^{\circ}\text{C}$. Среднее значение $T_{Гср} = 38,1^{\circ}\text{C}$.

Температура жидкости (12) $T_{ЖК} = 17,1^{\circ}\text{C}$, что меньше, чем заданная. Уточняем температуру газа (11) $T_{ГК} = 37,5^{\circ}\text{C}$. Уточняем: $\Delta T_{\delta} = 67,9^{\circ}\text{C}$; $\Delta T_M = 20,4^{\circ}\text{C}$; $\Delta T_{Гср} = 39,6^{\circ}\text{C}$. Уточняем $T_{ЖК}$ из (12), имеем $T_{ЖК} = 17,26^{\circ}\text{C}$; температура $T_{ГК} = 37,6^{\circ}\text{C}$. Итерационный цикл расчета сошелся. В результате получили при заданных начальных условиях: $T_{ГК} = 37,6^{\circ}\text{C}$. $T_{ЖК} = 17,26^{\circ}\text{C}$; Тепловой баланс $Q = G c_{пр} (T_{ГН} - T_{ГК}) = 47,63$ кВт;

$Q = L c_{рж} (T_{ЖК} - T_{ЖН}) = 47,26$ кВт. Расхождение около 1 %, т.е. вполне удовлетворительное в расчетах барботажных тарелок. Тепловая эффективность $E_T = (85 - 37,6) / (85 - 17,26) = 0,7$, т.е. равна заданной.

При снижении расхода охлаждающей воды в два раза, т.е. $L = 2,5$ кг/с, выполняя аналогичные расчеты получаем: $T_{ЖК} = 19,26^{\circ}\text{C}$; $T_{ГК} = 39^{\circ}\text{C}$.

При снижении требуемой температуры газа на выходе на 10°C , т.е. $T_{ГК} = 30^{\circ}\text{C}$, в первом приближении требуемая тепловая эффективность при $T_{жср} = 20^{\circ}\text{C}$ составляет $E_T = 0,85$. Число единиц переноса $N_T = 1,9$. Коэффициент теплоотдачи $\alpha_{Тf} = 2000$ Вт/(м²К). Теперь выполняя аналогичные расчеты и задавая L (кг/с) воды можно из выражения (12) уточнить $T_{ЖК} = T_{жср}$. Получаем

$T_{жср} = 17,90^{\circ}\text{C}$; $T_{ГК} = 29,97^{\circ}\text{C}$. Следует отметить, что одним вариантов расчета является определение расхода охлаждающей воды по заданному температурному режиму, тогда

$$L = \frac{G c_{пр} (T_{ГН} - T_{ГК})}{c_{рж} (T_{ЖК} - T_{ЖН})}, \quad (13)$$

Получаем $L = 2,64$ кг/с или $9,51$ м³/час при $T_{ЖН} = 15^{\circ}\text{C}$; $T_{ЖК} = 20^{\circ}\text{C}$; $T_{ГН} = 85^{\circ}\text{C}$; $T_{ГК} = 30^{\circ}\text{C}$ при $G = 1$ кг/с.

Заключительным этапом расчетов в приведенных примерах является выбор конструктивных характеристик тарелки на основе расчета Nu_T (8), для определения высоты статического столба жидкости $h_{ст}$ [2,5] по требуемым значениям $\alpha_{Тf}$, установленным выше.

В расчете охлаждения влажного газа (конденсационное охлаждение) необходимо использовать энтальпию газа, как сумму энтальпий составляющих – сухого воздуха, а также паров воды. Например, при $T_{ГН} = 85^{\circ}\text{C}$ и $\varphi = 50\%$ имеем $I_H = 745,4$ кДж/кг, $C_{ГН} = 0,249$ кг/кг; при $\varphi = 80\%$: $I_H = 1474,3$ кДж/кг, $C_{ГН} = 0,523$ кг/кг.

Для записи потока теплоты при конденсационном охлаждении газа, аналогично как и при испарительном охлаждении воды в градирнях, используется форма записи $Q = \beta_x F \Delta I_{ср}$, где коэффициент массоотдачи (кг/м²с) отнесен к разности влагосодержаний; $\Delta I_{ср}$ – средняя разность энтальпий в газовой фазе. Такая форма записи получена на основе аналогии Льюиса $\alpha_T \approx c_{рж} \beta_T \rho_r$ при $S_{ср} \approx Pr_T \approx 1$. Значение $\Delta I_{ср}$ вычисляется как среднее логарифмическое, где $\Delta I_{\delta} = I_H - I_{ср}^*$; $\Delta I_M = I_K - I_{ср}^*$; значение $I_{ср}^*$ находится по температуре $T_{жср}$ при $\varphi = 100\%$, т.е. на линии насыщения.

Система уравнений (11), (12) для влажного газа запишется в виде

$$I_K = I_H - E_T (I_H - I_{ср}^*), \quad (14)$$

$$T_{ЖК} = T_{ЖН} + \frac{\beta_{xf} S_T \Delta I_{ср}}{L c_{рж}}, \quad (15)$$

$$C_K = C_H - E_T (C_H - C^*), \quad (16)$$

где согласно принятой модели идеального смешения жидкой фазы $T_{ЖК} = T_{жср}$, $I_{ср}^* = I_K^*$ и $C_T^* = f(T_{жср})$ при $\varphi = 100\%$.

Или по заданной температуре жидкости на выходе находится расход охлаждающей воды

$$L = \frac{G (I_H - I_K)}{c_{рж} (T_{ЖК} - T_{ЖН})}. \quad (17)$$

Значение $\beta_{xf} = \beta_{Тf} \rho_r$, где $\beta_{Тf}$ находится по выражению (7).

Для условий из вышерассмотренного примера, (при $L = 5$ кг/с), только при $\varphi_H = 80\%$, $I_H = 1474,3$ кДж/кг выполнено решение системы уравнений (14) - (16). Получено $T_{жк} = 52^\circ\text{C}$;

$$I_K = 654 \text{ кДж/кг}; T_{ГК} = 61,9 \text{ }^\circ\text{C}; I_K^* = 303 \text{ кДж/кг};$$

$C_{ГК}^* = 0,097$ кг/кг. Отсюда следует значительный нагрев воды и охлаждение газа всего до $T_{ГК} = 61,9 \text{ }^\circ\text{C}$, а не до $T_{ГК} = 37,6 \text{ }^\circ\text{C}$ как для сухого воздуха ($\varphi = 0\%$). Эффективность охлаждения $E_T = (1474,3 - 654) / (1474,3 - 303) = 0,7$, как и было задано. Тепловой баланс соблюдается с погрешностью около 6%. Однако при температуре жидкой фазы, нагретой более $45-50 \text{ }^\circ\text{C}$ начинается процесс повышенного испарения, что не учитывается в рассмотренной математической модели конденсационного охлаждения газа.

При увеличении расхода воды $L = 10$ кг/с (т.е. в два раза) из решения (14)-(16) получаем $T_{жк} = 36,3 \text{ }^\circ\text{C}$; $I_K = 536$ кДж/кг; $T_{ГК} = 50,7 \text{ }^\circ\text{C}$;

$$C_{ГК}^* = 0,0388 \text{ кг/кг}; C_{ГК} = 0,184 \text{ кг/кг}.$$

Поток массы сконденсированной влаги $M = G(C_H - C_K) = 0,339$ кг/с; поток теплоты за счет конденсации $Q_{кон} = Mr = 0,399 \cdot 2225 = 887$ кВт; поток теплоты за счет конвекции $Q_{кв} = Gc_{рж}(T_{ГН} - T_{ГК}) = 34,5$ кВт. Суммарный поток $Q = Q_{кон} + Q_{кв} = 921$ кВт. Поток теплоты с уходящим газом по выражению $Q_T = G(C_{ГН} - C_{ГК})c_{рж}T_{жк} = 12,3$ кВт.

Из теплового баланса (1) имеем $Q = 909$ кВт, или $Q = G(I_H - I_K) = 913,4$ кВт. Тепловой поток $Q = Lc_{рж}(T_{жк} - T_{жн}) = 890,3$ кВт. Как следует из расчетов расхождение (3%) по потокам теплоты удовлетворительное для такого сложного процесса, как конденсационное охлаждения газа в турбулентном барботажном слое на провальной тарелке.

Одномерная модель тепломассообмена на ситчатой тарелке

Для определения температурного профиля в жидкой фазе на тарелке перекрестного тока необходимо численно решить дифференциальное уравнение (2) совместно с выражениями (3) и (4), где профиль скорости $u_{ж}(r)$ может находиться экспериментально или численно из решения системы уравнений движения жидкости по плоскости тарелки [11,12]. Для инженерных расчетов с приемлемой точностью достаточно решения одномерной модели, при допущении о незначительной неравномерности профиля скорости $u_{ж}(r)$.

Тогда запишем

$$\rho_{ж}c_{рж}u_{жср} \frac{dT_{жк}}{dx} = \lambda_{Тж} \frac{d^2T_{жк}}{dx^2} + \beta_x a_v (I - I^*) \quad (18)$$

с граничными условиями:

На входе при $x = 0$: $T_{жк} = T_{жн}$;

На выходе при $x = l_{ж}$: $dT_{жк} / dx = 0$.

В уравнении (18) а источнике массы энтальпия газа связана с температурой и влажностью известной зависимостью.

В развитом барботажном слое (пенный режим) турбулентность в ядре жидкой фазы близка к изотропной, тогда средний коэффициент турбулентной теплопроводности можно вычислить по выражению [14]

$$\lambda_{Тж} = 1,1\rho_{ж}c_{рж} \frac{u_{*ж}^4}{\varepsilon_{ж}}, \quad (19)$$

где $u_{*ж}$ – динамическая скорость в жидкой фазе на границе раздела, м/с; $\varepsilon_{ж}$ – средняя скорость диссипации энергии газового потока в жидкой фазе, $\text{м}^2/\text{с}^3$.

Уравнение теплообмена (18) запишем в конечных разностях

$$\begin{aligned} \rho_{ж}c_{рж}u_{жср} \frac{T_{жи} - T_{жi-1}}{\Delta x} = \\ = \lambda_{Тж} \frac{T_{жи+1} - 2T_{жи} + T_{жi-1}}{\Delta x^2} + \beta_x a_v I_{срi}, \end{aligned} \quad (20)$$

$i = 1, 2, \dots, n$; n – число ячеек; $\Delta x = l_{ж} / n$ – шаг решения.

Уравнение (20) решается совместно с выражениями (3) и (4), записанные i -ой ячейки

$$\frac{I_H - I_{ki}}{I_H - I_i^*} = 1 - \exp\left(-\frac{\beta_x F_i}{G_i}\right), \quad (21)$$

$$\frac{C_H - C_{ki}}{C_H - C_i^*} = 1 - \exp\left(-\frac{\rho_{г} \beta_{г} F_i}{G_i}\right), \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (22)$$

Результаты решения уравнений (20) – (22) для исходных данных первого примера (для сухого воздуха) даны на рис.3. Из расчетов следует, что на ситчатой тарелке диаметром 1,1 м конечная температура жидкости не сильно отличается от расчетов по модели идеального смешения в жидкой фазе.

Например, при $w_T = 1,0$ м/с и $L = 5$ кг/с при $E_T = 0,7$ из решения (11), (12) следует $T_{жк} = 17,26 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{ГК} = 37,6 \text{ }^\circ\text{C}$, а при $L = 2,5$ кг/с $T_{жк} = 17,9 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{ГК} = 29,97 \text{ }^\circ\text{C}$ при $E_T = 0,85$. Из решения системы уравнений (20) – (22) получено, соответственно, $T_{жк} = 17,44 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{ГК} = 37,13 \text{ }^\circ\text{C}$ при $E_T = 0,7$. Тепловая эффективность по жидкой фазе $E_{жк} = (T_{жк} - T_{жн}) / (T_{ГН} - T_{жн})$ выше на 8%, чем из расчетов по модели идеального смешения.

Следует вывод, что для сухого газа, т.е. с небольшим теплосодержанием, расчетный температурный режим отличается незначительно от результатов расчета по различным моделям.

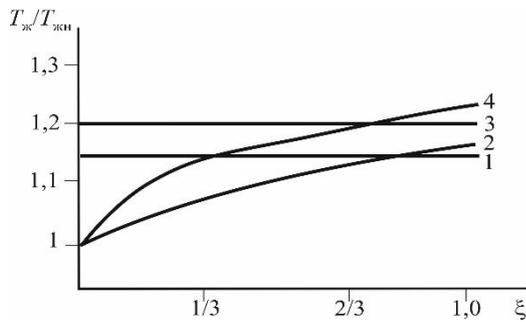


Рис. 3 – Профиль температуры жидкой фазы по длине тарелки. 1,3 – идеальное смешение; 2,4 – решение уравнений (20) – (22). Тарелка ситчатая. $w_T = 1,0$ м/с; $L = 5$ кг/с; 1,2 – $E_T = 0,7$ (70%); 3,4 – $E_T = 0,85$ (85%); $\xi = x/l_{ж}$ – безразмерная длина пути жидкости

Fig. 3 – The temperature of the liquid phase along the length of the plate. 1,3 - ideal mixing; 2,4 - solution of equations (20) - (22). Sieve plate. $w_T=1,0$ m/s; $L=5$ kg/s; 1,2 – $E_g=0,7$ (70%); 3,4 - $E_g=0,85$ (85%); $\xi = \frac{x}{l_{liq}}$ - dimensionless length of the liquid path

При охлаждении влажного газа, аналогично как и из решения уравнений моделей идеального вытеснения газа и полного смешения жидкой фазы, происходит более значительное нагревание (повышение температуры) охлаждающей жидкости, что требует повышение ее расхода для выполнения условия охлаждения газа. Для тарелки небольшого диаметра ($D_K = 1,1$ м) результаты расчета по выражениям (20) – (22) по конечным температурам $T_{жк}$ и $T_{гк}$ отличаются от результатов решения (14)-(16) на 10-12 %.

Следовательно, для тарелок небольшого диаметра при равномерном режиме работы для инженерных расчетов процесса охлаждения газа вполне допустимо применение идеализированных моделей структуры потоков (14)-(16). Для крупномасштабных тарелок возможно применение двумерных моделей, как показано в работах [11,12]. Однако учитывая, что тарелки в колоннах большого диаметра (более 1,2-1,6 метра) выполняют двух – или четырех поточными применение упрощенных моделей структуры потоков представляется целесообразным в режиме устойчивого барботажа при выполнении условия горизонтального монтажа тарелок в колоннах для исключения поперечных неравномерностей.

Выводы

На основе выполненных исследований контактного теплообмена при охлаждении газа жидкой фазой в турбулентном барботажном слое с применением методов математического моделирования можно сделать следующие выводы.

Применение идеализированных моделей гидродинамической структуры потоков дают удовлетворительные результаты для провальных и ситчатых тарелок небольшого диаметра при равномерном режиме барботажа. В результате получена система уравнений (14) – (16) для расчета на

выходе с тарелки – температуры жидкой фазы, энтальпии газа и влагосодержания.

Применение данной системы позволяет определять режимные и конструктивные характеристики по заданной тепловой эффективности при проектировании тарелок или вычислять тепловую эффективность при решении задач диагностики действующих барботажных скрубберов – охладителей.

«Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан».

Литература

1. И.З. Аронов, *Контактный нагрев воды продуктами сгорания природного газа*. Недра, Л., 1990. 279 с.
2. Э. Я. Тарат, И. П. Мухленов, А. Ф. Туболкин, Е. С. Тумаркина, *Пенный режим и пенные аппараты*. Химия, Ленинград, 1977. 303 с.
3. А.А. Салин, Н.С. Гришин, Вестник техн. ун-ва. **27, 3**. 62-65. (2024).
4. Лебедь Н.И., Русакова Г.Г., Парахневич Е.Д., Парахневич Д.В., Курочкин А.А., Нефедьева Е.Э., Вестник техн. ун-ва. **26, 1**. 65-69. (2023).
5. В.М. Рамм, *Абсорбция газов*. Химия, М.: 1976. 276с.
6. А.Б. Голованчиков, Н.А. Прохоренко, Н.А. Мерецков, *Моделирование структуры потока в насадочных и тарельчатых ректификационных колоннах*. ВолгГТУ. Волгоград. 2020. 168 с.
7. Л.П. Холпанов, В.Я. Шкадов, *Гидродинамика и теплообмен с поверхностью раздела*. Академия наук СССР, Институт новых химических проблем. Наука, Москва: 1990. 271 с.
8. Е. П. Медников, *Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей*. Наука, М.: 1980. 176 с.
9. В.С. Пономаренко, Ю.И. Арефьев, *Градиенты промышленных и энергетических предприятий*. Энергоатомиздат, М.: 1998. 376 с.
10. А.Г. Лаптев, М.М. Башаров, Е.А. Лаптева, *Математические модели и методы расчетов теплообменных и сепарационных процессов в двухфазных средах*. КГЭУ; Старый Оскол: ТНТ. Казань: 2021. 288 с.
11. С.Г. Дьяконов, В. И. Елизаров, А.Г. Лаптев *Теоретические основы и моделирование процессов разделения веществ*. Изд. Казанского университета, Казань: 1993. 437 с.
12. А.Г. Laptev, Е.А. Lapteva Journal of Engin. Physics and Therm. **88, 4**, 806-814. (2015).
13. А.М. Розен, Е.И. Мартюшин, В.М. Олевский и др. *Масштабный переход в химической технологии: разработка промышленных аппаратов методом гидродинамического моделирования*. Химия, М.: 1980. 320 с.
14. А.Г. Лаптев, Е.А. Лаптева Вода: химия и экология. **11 (77)**. 42-47. (2014).

References

1. I.Z. Aronov, *Contact heating of water by combustion products of natural gas*. Nedra, L., 1990. 279 p.

2. E. Y. Tarat, I. P. Mukhlenov, A. F. Tubolkin, E. S. Tumarkina, *Foam mode and foam apparatuses*. Chemistry, Leningrad, 1977. 303 p.
3. A. A. Salin, N. S. Grishin, *Herald of Technological University*. 27, 3. 62-65. (2024).
4. N.I. Lebed, G.G. Rusakova, E.D. Parakhnevich, D.V. Parakhnevich, A.A. Kurochkin, E.E. Nefedieva, *Herald of Technological University*, 26, 1. 65-69. (2023).
5. V.M. Ramm, *Absorption of gases*. Chemistry, M.: 1976. 276 p.
6. A.B. Golovanchikov, N.A. Prokhorenko, N.A. Meretskov, *Modelling of flow structure in packed and plate rectification columns*. VolgGTU. Volgograd. 2020. 168 p.
7. L.P. Kholpanov, V.Y. Shkadov, *Hydrodynamics and heat and mass transfer with interface*. Academy of Sciences of the USSR, Institute of New Chemical Problems. Nauka, Moscow: 1990. 271 p.
8. E. P. Mednikov, *Turbulent transport and deposition of aerosols*. Nauka, Moscow: 1980.176 p.
9. V.S. Ponomarenko, Y.I. Arefiev, *Cooling towers of industrial and power enterprises*. Energoatomizdat, M.: 1998. 376 p.
10. A.G. Laptev, M.M. Basharov, E.A. Lapteva, *Mathematical models and methods of calculation of heat and mass transfer and separation processes in two-phase media*. KSEU; Stary Oskol: TNT. Kazan: 2021. 288 p.
11. S.G. Diakonov, V.I. Elizarov, A.G. Laptev *Theoretical bases and modelling of processes of separation of substances*. Izd. of Kazan University, Kazan: 1993. 437 p.
12. A.G. Laptev, E.A. Lapteva *Journal of Engin. Physics and Therm.* 88, 4, 806-814. (2015).
13. A.M. Rosen, E.I. Martyushin, V.M. Olevsky, et al. *Scale transition in chemical technology: development of industrial apparatuses by hydrodynamic modelling*. Chemistry, Moscow: 1980.320 p.
14. A.G. Laptev, E.A. Lapteva *Water: Chemistry and Ecology*. 11 (77). 42-47. (2014)

© **А. Г. Лаптев** – д.т.н. профессор каф. «Инженерная экология и безопасность труда» (ИЭБТ), Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ), Казань, Россия, tvt_kgeu@mail.ru; **Е. А. Лаптева** - к.т.н., доцент, доцент, каф. «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений», КГЭУ, grivka100@mail.ru; **С. У. О. Аласгарли** - аспирант кафедры ИЭБТ, КГЭУ, tvt_kgeu@mail.ru.

© **A. G. Laptev** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the Department of Environmental Engineering and Occupational Safety (EEOS), Kazan State Energy University (KSEU), Kazan, Russia, tvt_kgeu@mail.ru; **E. A. Lapteva** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the Department of Energy Supply of Enterprises, Construction of Buildings and Structures, KSEU, grivka100@mail.ru; **S. Alasgarli** – PhD-student of the EEOS department, KSEU, tvt_kgeu@mail.ru.

И. Н. Мадышев, О. С. Дмитриева, А. О. Маясова

ОЦЕНКА ТЕПЛОВОЙ МОЩНОСТИ СУХОГО БЛОКА ГРАДИРНИ ПРИ ШАХМАТНОМ И КОРИДОРНОМ РАСПОЛОЖЕНИИ ТРУБ В ПУЧКЕ

Ключевые слова: гибридная градирня, теплообмен, трубный пучок, коэффициент теплоотдачи, тепловой поток.

Испарительные градирни являются наиболее широко используемыми системами для охлаждения оборотной воды в промышленных процессах. Градирня с мокрым охлаждением является крупнейшим потребителем воды, поэтому настоятельно рекомендуются технологии и стратегии эксплуатации для оптимизации этих устройств. Замена градирни с мокрым охлаждением на гибридную или сухую позволит снизить потребление воды. Авторами разработана и запатентована конструкция гибридной градирни. Описана конструкция гибридной градирни, состоящей из нескольких секций, представленных теплообменными трубками радиатора (сухой блок) и контактными элементами в виде гофрированных пластин (мокрый блок). На тепловые характеристики и производительность градирни влияет тип и расположение наполнителей оросителя. Целью исследования является оценка и анализ термодинамических величин, характеризующих теплообмен. Представлены расчетные зависимости для определения среднего коэффициента теплоотдачи. Проведены расчеты по определению коэффициентов теплоотдачи при различном расположении труб в блоке оросителя градирни. С использованием известных критериальных уравнений произведена оценка тепловой мощности градирни, работающей в сухом режиме. Представлены поправочные коэффициенты для расчёта критерия Нуссельта. Использовано численное моделирование для проверки адекватности применения критериальных уравнений, влияния расположения труб в радиаторе на характеристики охлаждения. Установлено, что наиболее точно описывает исследуемый процесс охлаждения жидкости в блоке оросителя сухой градирни уравнения, полученные Михеевым М.А., с использованием поправочного коэффициента, учитывающего взаимное расположение трубок. При этом среднее отклонение значений суммарного теплового потока не превышает 5,1%, а максимальное – не более 10,2%.

I. N. Madyshev, O. S. Dmitrieva, A. O. Mayasova

ASSESSMENT OF THERMAL POWER OF A DRY BLOCK COOLING TOWER WITH CHECKER AND CORRIDOR ARRANGEMENT OF PIPES IN A BUNDLE

Keywords: hybrid cooling tower, heat exchange, tube bundle, heat transfer coefficient, heat flow.

Evaporative cooling towers are the most widely used systems for cooling recycled water in industrial processes. A wet-cooled cooling tower is the largest consumer of water, so technologies and operating strategies are strongly recommended to optimize these devices. Replacing a wet-cooled cooling tower with a hybrid or dry one will reduce water consumption. The authors have developed and patented the design of a hybrid cooling tower. The design of a hybrid cooling tower consisting of several sections represented by heat exchanger tubes of the radiator (dry block) and contact elements in the form of corrugated plates (wet block) is described. The thermal characteristics and performance of the cooling tower are influenced by the type and location of the sprinkler fillers. The purpose of the study is to evaluate and analyze the thermodynamic quantities characterizing heat transfer. The calculated dependences for determining the average heat transfer coefficient are presented. Calculations have been carried out to determine the heat transfer coefficients for different pipe arrangements in the cooling tower sprinkler unit. The thermal power of a cooling tower operating in dry mode is estimated using well-known criterion equations. Correction coefficients for calculating the Nusselt criterion are presented. Numerical modeling was used to verify the adequacy of the application of criteria equations, the influence of the location of pipes in the radiator on the cooling characteristics. It was found that the equations obtained by Mikheev M.A. most accurately describe the studied process of cooling the liquid in the sprinkler unit of a dry cooling tower using a correction factor that takes into account the relative position of the tubes. At the same time, the average deviation of the values of the total heat flow does not exceed 5.1%, and the maximum is no more than 10.2%.

Градирни предназначены для устойчивого охлаждения систем оборотного водоснабжения тепловых электростанций, систем отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха, а также другого технологического оборудования промышленных объектов. Разработка новых конструкций градирен и усовершенствование насадочных элементов являются одним из основных способов повышения эффективности охлаждения оборотной воды. Гибридная градирня сочетает в себе функции систем сухого и испарительного охлаждения, обеспечивая хороший инженерный компромисс между тепловыми характеристиками и потреблением воды, по некоторым данным [1] до 69%. Такая интеграция, в том числе, позволяет снизить выбросы парниковых газов, связанных с процессом охлаждения. В обычной закрытой градирне технологическая

вода поступает внутрь змеевика, в то время как охлаждающий воздух и распыляемая вода стекают по внешней поверхности труб змеевика. Гибридная закрытая градирня может переключаться между влажным и сухим режимами работы, что соответствует целям устойчивого развития и способствует более чистым подходам к управлению водными ресурсами [2, 3]. Трубки в радиаторе градирни в основном располагаются двумя различными способами, то есть горизонтально и вертикально. Для обоих случаев в работах [4–6] подробно исследован механизм побочных эффектов бокового ветра на производительность градирни.

Авторами статьи разработана конструкция гибридной градирни [7]. Сухая секция (блок) разработанной градирни состоит из теплообменных трубок, образующий радиатор охлаждения, расположенных по всей

высоте и объему рабочей зоны градирни в соответствии с предложенной схемой на рис. 1. Мокрая секция (блок) подразумевает орошение контактных элементов – гофрированных пластин [8]. Рассмотрим работу сухой секции системы охлаждения оборотной воды, в которой нагретая вода поступает в первую трубку (рис. 1), установленную в нижней части блока оросителя, последовательно заполняя все последующие трубки снизу-вверх, согласно нумерации, на рис. 1. При этом в нижнюю секцию подается через жалюзи поток атмосферного воздуха в направлении перпендикулярно трубам. Происходит охлаждение наружной поверхности трубок воздухом, так при теплопередаче через стенку трубок радиатора происходит увеличение температуры воздуха. Эффективность охлаждения радиатора меняется в зависимости от скорости воздуха.

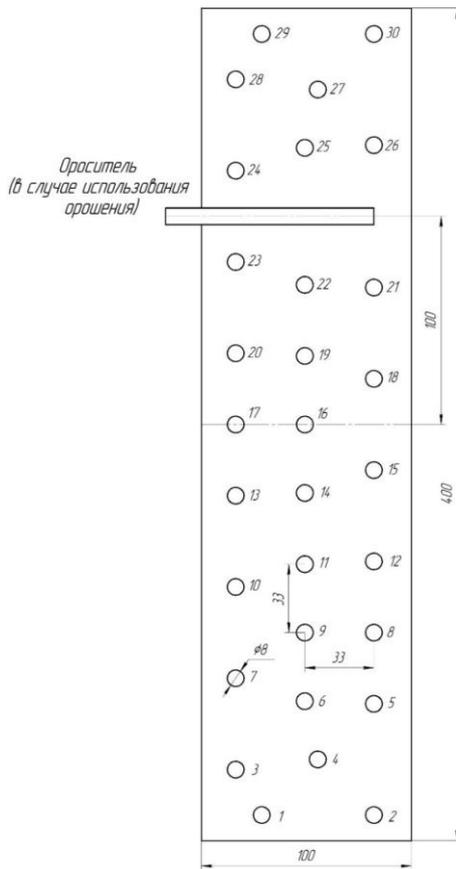


Рис. 1 – Схема расположения труб в градирне на виде спереди

Fig. 1 – The layout of the pipes in the cooling tower in the front view

В результате, тепловой поток при поперечном обтекании охлаждающего воздуха пучка труб радиатора сухой секции градирни определим с помощью критериальных уравнений. Так, в зависимости от режима течения охлаждающего агента и схемы расположения труб в пучке имеем, что:

– при ламинарном режиме течения ($200 < Re < 10^3$) и коридорном расположении труб:

$$Nu = 0,52 Re^{0,5} Pr^{0,33} \left(\frac{Pr}{Pr_w} \right)^{0,25} \epsilon_z, \quad (1)$$

где Nu – критерий Нуссельта; Re – критерий Рейнольдса; Pr – критерий Прандтля; Pr_w – критерий Прандтля, рассчитанный при температуре разделяющей стенки; ϵ_z – коэффициент, учитывающий число рядов в направлении потока воздуха [9].

– при ламинарном режиме течения ($200 < Re < 10^3$) и шахматном расположении труб:

$$Nu = 0,6 Re^{0,5} Pr^{0,33} \left(\frac{Pr}{Pr_w} \right)^{0,25} \epsilon_z, \quad (2)$$

– при переходном режиме течения ($10^3 < Re < 2 \cdot 10^5$) и коридорном расположении труб:

$$Nu = 0,26 Re^{0,65} Pr^{0,33} \left(\frac{Pr}{Pr_w} \right)^{0,25} \epsilon_z, \quad (3)$$

– при переходном режиме течения ($10^3 < Re < 2 \cdot 10^5$) и шахматном расположении труб при соотношении поперечного и продольного шага труб в пучке $S_1/S_2 > 2$:

$$Nu = 0,41 Re^{0,6} Pr^{0,33} \left(\frac{Pr}{Pr_w} \right)^{0,25} \epsilon_z, \quad (4)$$

где S_1 – поперечный шаг (расстояние между осями соседних рядов труб перпендикулярно потоку воздуха), м; S_2 – продольный шаг (расстояние между осями соседних рядов труб вдоль потока воздуха), м [9],

– при переходном режиме течения ($10^3 < Re < 2 \cdot 10^5$) и шахматном расположении труб при соотношении поперечного и продольного шага труб в пучке $S_1/S_2 < 2$:

$$Nu = 0,35 \left(\frac{S_1}{S_2} \right)^{0,2} Re^{0,6} Pr^{0,33} \left(\frac{Pr}{Pr_w} \right)^{0,25} \epsilon_z. \quad (5)$$

Критерий Рейнольдса, отнесенный к наружному диаметру труб, можно найти по формуле:

$$Re = \frac{W_{уз} \cdot d_2}{\nu_G}, \quad (6)$$

где $W_{уз}$ – средняя скорость воздушного потока в узком сечении трубного пучка, м/с; d_2 – наружный диаметр трубы радиатора, м; ν_G – коэффициент кинематической вязкости воздуха, м²/с.

В критериальных уравнениях (1) – (5) за определяющую температуру принята средняя температура воздуха в блоке оросителя сухой градирни. Скорость воздушного потока в узком сечении трубного пучка определялась с учетом расположения трех труб радиатора в каждом поперечном сечении.

При использовании коридорной схемы расположения труб в критериальных уравнениях (1) и (3) необходимо учесть поправку, исходя из взаимного расположения труб в пучке, в виде коэффициента:

$$\epsilon_s = \left(\frac{d_2}{S_2} \right)^{0,15}. \quad (7)$$

В исследованиях, проведенных М.А. Михеевым [10] предложены несколько иные зависимости:

– при ламинарном режиме течения ($Re < 10^3$) вне зависимости от схемы расположения труб:

$$Nu = 0,56 Re^{0,5} Pr^{0,36} \left(\frac{Pr}{Pr_w} \right)^{0,25}, \quad (8)$$

– при переходном и турбулентном режимах течения ($Re > 10^3$) и коридорном расположении труб:

$$Nu = 0,22 Re^{0,65} Pr^{0,36} \left(\frac{Pr}{Pr_w} \right)^{0,25}, \quad (9)$$

– при переходном и турбулентном режимах течения ($Re > 10^3$) и шахматном расположении труб:

$$Nu = 0,4 Re^{0,6} Pr^{0,36} \left(\frac{Pr}{Pr_w} \right)^{0,25}, \quad (10)$$

При использовании критериальных уравнений (8) – (10) можно определить среднее значение коэффициента теплоотдачи α при угле атаки 90° по формуле:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_2}, \quad (11)$$

где λ – коэффициент теплопроводности воздуха, Вт/(м·К).

Тепловой поток при поперечном обтекании воздуха пучка труб радиатора, можно определить по уравнению:

$$Q = \alpha n l d_2 (t_{wr} - t_{Gcp}), \quad (12)$$

где n – число труб, шт.; l – длина трубы, м; t_{wr} – средняя температура стенки с наружной стороны трубы радиатора, $^\circ\text{C}$; t_{Gcp} – средняя температура воздуха в блоке оросителя сухой градирни, $^\circ\text{C}$.

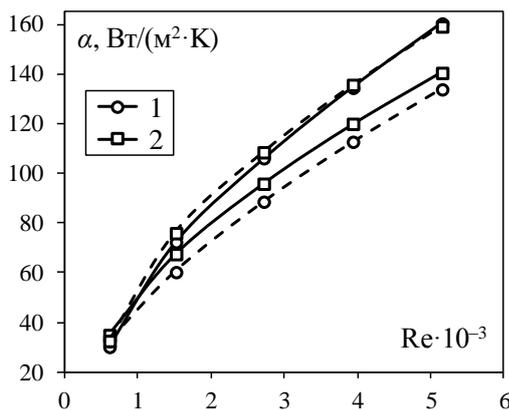


Рис. 2 – Изменение коэффициента теплоотдачи в зависимости от числа Рейнольдса при различной схеме расположения труб в блоке оросителя градирни: 1 – коридорная; 2 – шахматная; сплошные линии – расчет по критериальным уравнениям (1) – (5), штриховые линии – расчет по критериальным уравнениям (8) – (10)

Fig. 2 – The change in the heat transfer coefficient depending on the Reynolds number with different pipe arrangement in the cooling tower sprinkler block: 1 – corridor; 2 – checkerboard; solid lines – calculation according to the criterion equations (1) – (5), dashed lines – calculation according to the criterion equations (8) – (10)

Результаты проведенных исследований показывают (рис. 2, 3), что при расчете по критериальным уравнениям (1) – (5) коридорная схема расположения труб в блоке оросителя градирни имеет более высокие значения коэффициентов теплоотдачи по сравнению с шахматной. Однако, при расчете по критериальным

уравнениям (8) – (10) наиболее высокие значения коэффициентов теплоотдачи наблюдаются при шахматной схеме расположения труб.

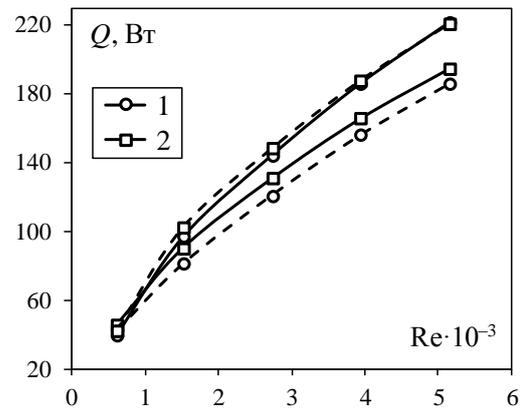


Рис. 3 – Изменение теплового потока в зависимости от числа Рейнольдса при различной схеме расположения труб в блоке оросителя градирни: 1 – коридорная; 2 – шахматная; сплошные линии – расчет по критериальным уравнениям (1) – (5), штриховые линии – расчет по критериальным уравнениям (8) – (10)

Fig. 3 – The change in heat flow depending on the Reynolds number with different pipe arrangement in the cooling tower sprinkler block: 1 – corridor; 2 – checkerboard; solid lines – calculation according to the criterion equations (1) – (5), dashed lines – calculation according to the criterion equations (8) – (10)

Далее были проведены дополнительные исследования с применением численного моделирования для проверки адекватности использования известных уравнений, полученных разными авторами. Сравнение производилось по средним значениям коэффициентов теплоотдачи и суммарного теплового потока для шахматной схемы расположения труб в пучке при различных средних скоростях воздуха (рис. 4, 5). Так, установлено, что наиболее высокая сходимость результатов численного моделирования с математическим описанием наблюдается при расчете по критериальным уравнениям, предложенным Михеевым М.А. [15], с использованием поправочного коэффициента ϵ_s по уравнению (7). При этом среднее отклонение значений суммарного теплового потока не превышает 5,1%, а максимальное – не более 10,2% (рис. 5).

Средняя величина коэффициента теплоотдачи, определенная исходя из уравнений (2) – (5), превышает значения, полученные при численном моделировании. Это особенно характерно при высоких числах Рейнольдса (рис. 4). В целом, среднее отклонение значений коэффициента теплоотдачи, при расчете по критериальным уравнениям (8) – (10) с использованием поправочного коэффициента ϵ_s и, полученных численным путем, не превышает 4,23%, максимальное – не более 8,7%.

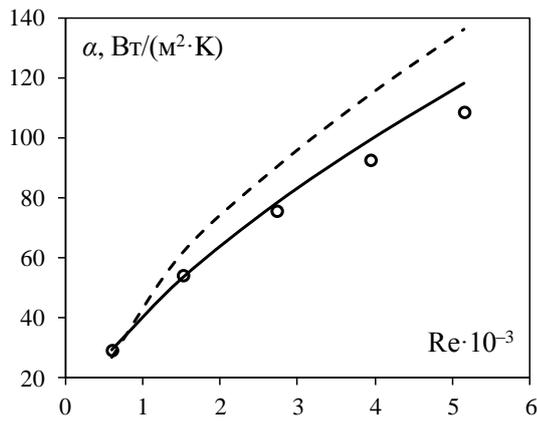


Рис. 4 – Зависимость коэффициента теплоотдачи от числа Рейнольдса в сухом блоке оросителя градирни: линии – расчеты по различным критериальным уравнениям с поправочным коэффициентом ε_s : штриховая – уравнения (2) – (5); сплошная – уравнения (8) – (10); точки – численное моделирование

Fig. 4 – The dependence of the heat transfer coefficient on the Reynolds number in the dry block of the cooling tower sprinkler: lines – calculations according to various criterion equations with the correction coefficient ε_s : dashed – equations (2) – (5); continuous – equations (8) – (10); points – numerical modeling

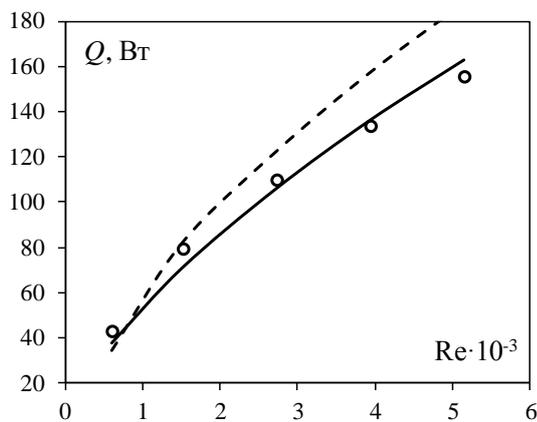


Рис. 5 – Зависимость суммарного теплового потока от числа Рейнольдса в сухом блоке оросителя градирни: линии – расчеты по различным критериальным уравнениям с поправочным коэффициентом ε_s : штриховая – уравнения (2) – (5); сплошная – уравнения (8) – (10); точки – численное моделирование

Fig. 5 – Dependence of the total heat flow on the Reynolds number in the dry block of the cooling tower sprinkler: lines – calculations according to various criterion equations with the correction coefficient ε_s : dashed – equations (2) – (5); continuous – equations (8) – (10); points – numerical modeling

Таким образом, выполнена оценка тепловой мощности предложенной конструкции сухой секции гибридной градирни при шахматном и коридорном расположении труб в пучке. Проведены численные исследова-

ния по определению средних значений коэффициентов теплоотдачи на каждой трубе по всей высоте сухого блока оросителя. Произведена валидация полученных результатов путем сравнения различных критериальных уравнений, которые описывают поперечное обтекание теплоносителем трубного пучка. В ходе исследований получено, что при использовании поправочного коэффициента, учитывающего взаимное расположение труб в пучке, снижается относительная погрешность расчета по известным уравнениям.

Установлено, что наиболее точно описывает исследуемый процесс охлаждения жидкости в блоке оросителя сухой градирни уравнения, полученные Михеевым М.А. с использованием поправочного коэффициента ε_s .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01034, <https://rscf.ru/project/23-79-01034/>.

The research was carried out at the expense of the grant of the Russian Science Foundation No. 23-79-01034, <https://rscf.ru/project/23-79-01034/>.

Литература

1. S. El Marazgioui, A. El Fadar, *Energy Conversion and Management*, **258**, 115448 (2022).
2. A. Zaza, E.G. Bennouna, A. Iranzo, Y.El Hammami, F.J. Pino, *Journal of Cleaner Production*, **462** 142706 (2024).
3. U. Vengateson, *Chemical Engineering*, **124**, 4, 64-67 (2017).
4. Y. Zhao, Q. Zhao, F. Li, Q. Liang, X. Li, Y. Chen, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **148**, 107070 (2023).
5. A.R. Seifi, O.A. Akbari, A.A.A.A. Alrashed, F. Afshary, G.A.S. Shabani, R. Seifi, M. Goodarzi, F. Pourfattah, *Applied Thermal Engineering*, **129**, 1124-1134 (2018).
6. W. Wang, H. Zhang, P. Liu, Z. Li, J. Lv, W. Ni, *Applied Energy*, **186**, Part 3, 336-346 (2017).
7. Патент РФ 2823006 (2024).
8. И.Н. Мадьшев, В.В. Харьков, В.Э. Зинуров, *Инженерно-физический журнал*, **96**, 3, 630-638 (2023).
9. А.С. Приданцев, Д.Д. Ахметлатыйпова, А.А. Сагдеев, *Тепломассообменные аппараты низкотемпературных установок*, НХТИ, Нижнекамск, 2013. 88 с.
10. М.А. Михеев, И.М. Михеева, *Основы теплопередачи*, Энергия, Москва, 1977. 344 с.
11. И.Н. Мадьшев, О.С. Дмитриева, А.О. Маясова, *Вестник технологического университета*, **26**, 12, 129-134 (2023).
12. И.Н. Мадьшев, О.С. Дмитриева, А.О. Маясова, А.Н. Николаев, *Вестник технологического университета*, **27**, 7, 109-114 (2024).
13. И.Н. Мадьшев, В.В. Харьков, *Инженерно-физический журнал*, **97**, 4, 1061-1068 (2024).
14. И.Н. Мадьшев, В.В. Харьков, А.Н. Николаев, *Интенсификация тепломассообменных процессов в испарительных градирнях*, Изд-во КНИТУ, Казань, 2022. 92 с.
15. М.А. Михеев, *Основы теплопередачи*, Энергоиздат, Москва, 1956. 390 с.

References

1. S. El Marazgioui, A. El Fadar, *Energy Conversion and Management*, **258**, 115448 (2022).
2. A. Zaza, E.G. Bennouna, A. Iranzo, Y.El Hammami, F.J. Pino, *Journal of Cleaner Production*, **462** 142706 (2024).
3. U. Vengateson, *Chemical Engineering*, **124**, 4, 64-67 (2017).
4. Y. Zhao, Q. Zhao, F. Li, Q. Liang, X. Li, Y. Chen, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **148**, 107070 (2023).

5. A.R. Seifi, O.A. Akbari, A.A.A.A. Alrashed, F. Afshary, G.A.S. Shabani, R. Seifi, M. Goodarzi, F. Pourfattah, *Applied Thermal Engineering*, **129**, 1124-1134 (2018).
6. W. Wang, H. Zhang, P. Liu, Z. Li, J. Lv, W. Ni, *Applied Energy*, **186**, Part 3, 336-346 (2017).
7. Pat. RU 2823006 (2024).
8. I.N. Madyshev, V.V. Khar'kov, V.E. Zinurov, *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*, **96**, 3, 630-638 (2023).
9. A.S. Pridantsev, D.D. Akhmetlatypova, A.A. Sagdeev, *Teplomassoobmennye apparaty nizkotemperaturnykh ustanovok*, NKhTI, Nizhnekamsk, 2013. 88 p.
10. M.A. Mikheev, I.M. Mikheeva, *Osnovy teploperedachi*, Energiya, Moscow, 1977. 344 p.
11. I.N. Madyshev, O.S. Dmitrieva, A.O. Mayasova, *Herald of Technological University*, **26**, 12, 129-134 (2023).
12. I.N. Madyshev, O.S. Dmitrieva, A.O. Mayasova, A.N. Nikolaev, *Herald of Technological University*, **27**, 7, 109-114 (2024).
13. I.N. Madyshev, V.V. Khar'kov, *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*, **97**, 4, 1061-1068 (2024).
14. I.N. Madyshev, V.V. Khar'kov, A.N. Nikolaev, *Intensifikatsiya teplomassoobmennykh protsessov v isparitel'nykh gradirnyakh*, Izd-vo KNITU, Kazan, 2022. 92 p.
15. M.A. Mikheev, *Osnovy teploperedachi*, Energoizdat, Moscow, 1956. 390 p.

© **И. Н. Мадышев** – к.т.н., доцент, зав. кафедрой Машины и аппараты химических производств (МАХП), Нижнекамский химико-технологический институт (НХТИ), филиал Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ), Нижнекамск, Россия, ilnyr_91@mail.ru; **О. С. Дмитриева** – к.т.н., доцент кафедры Оборудования пищевых производств, КНИТУ, Казань, Россия, ja_deva@mail.ru; **А. О. Маясова** – ассистент кафедры МАХП, НХТИ (филиал КНИТУ), Нижнекамск, Россия, mayasova-fwoq@yandex.ru.

© **I. N. Madyshev** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Head of the Department of Machines and Apparatuses of Chemical Productions (MACP), Nizhnekamsk Chemical Technology Institute (NCTI), a branch of Kazan National Research Technological University (KNRTU), Nizhnekamsk, Russia, ilnyr_91@mail.ru; **O. S. Dmitrieva** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Food Production Equipment, KNRTU, ja_deva@mail.ru; **A. O. Mayasova** – Assistant of the MACP department, NCTI (branch of KNRTU), Nizhnekamsk, Russia, mayasova-fwoq@yandex.ru.

А. Г. Лаптев, В. А. Клочкова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОНДЕНСАЦИОННОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ГАЗА В ПРЯМОТОЧНОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ПЛЕНОЧНОМ СКРУББЕРЕ

Ключевые слова: теплообмен, охлаждение газа, математическая модель, пленочные скрубберы, эффективность процессов.

Для решения инженерных задач проектирования или модернизации скрубберов в различных отраслях промышленности и энергетике рассмотрен процесс охлаждения газов при контакте с пленкой жидкости при нисходящем движении фаз в режиме сильного взаимодействия в контактных трубках. Записаны тепловая эффективность охлаждения газа, тепловая эффективность нагрева пленки жидкости и эффективность массообмена при конденсации влаги на межфазную поверхность пленки. Для определения тепловой эффективности охлаждения газа и конденсации влаги применяется ячейчатая модель гидродинамической структуры потока по газовой фазе, уравнение теплового баланса и уравнение массоотдачи влаги. В результате решения приведенной системы уравнений находятся энтальпия и температура газа на выходе контактной трубки, влагосодержание газа и расход охлаждающей воды. Приведены примеры расчета охлаждения влажного воздуха водой при скорости газа 10-40 м/с. Даны таблицы с результатами расчета гидравлических и теплообменных характеристик высокоскоростного потока газа с пленкой жидкости, а именно удельного перепада давления, коэффициента гидравлического сопротивления, числа Пекле структуры потока, числа Шервуда, тепловое число единиц переноса и тепловая эффективность. Показано влияние режимных и конструктивных характеристик контактного устройства на процесс охлаждения газа. Дана принципиальная схема комбинированного скруббера охлаждения газа с прямотоком и противотоком движения фаз. Описан принцип работы скруббера с двумя зонами контакта фаз. Отмечено, что кроме охлаждения газа аппарат обеспечивает высокую эффективность сепарации дисперсной фазы. Представленная математическая модель позволяет выполнять расчеты с применением экспериментального коэффициента гидравлического сопротивления двухфазной среды.

A. G. Laptev, V. A. Klochkova

DETERMINATION OF THE EFFICIENCY OF GAS CONDENSATION COOLING IN A DIRECT-FLOW HIGH-SPEED FILM SCRUBBER

Key words: heat and mass transfer, gas cooling, mathematical model, film scrubbers, process efficiency.

To solve engineering problems of design or modernization of scrubbers in various industries and power engineering, the process of gas cooling at contact with a liquid film at downward movement of phases in the regime of strong interaction in contact tubes is considered. The thermal efficiency of gas cooling, the thermal efficiency of heating the liquid film and the mass transfer efficiency of moisture condensation on the interphase surface of the film are written down. To determine the thermal efficiency of gas cooling and moisture condensation, the cellular model of the hydrodynamic flow structure by gas phase, heat balance equation and moisture mass transfer equation are applied. As a result of solution of the above system of equations enthalpy and gas temperature at the contact tube outlet, gas moisture content and cooling water flow rate are found. Examples of calculation of wet air cooling with water at gas velocity of 10-40 m/s are given. Tables with results of calculation of hydraulic and heat and mass transfer characteristics of high-speed gas flow with liquid film, namely specific pressure drop, hydraulic resistance coefficient, Peckle number of flow structure, Sherwood number, thermal number of transfer units and thermal efficiency are given. The influence of mode and design characteristics of the contact device on the gas cooling process is shown. A schematic diagram of a combined gas cooling scrubber with direct and countercurrent phase motion is given. The principle of operation of the scrubber with two phase contact zones is described. It is noted that apart from gas cooling the device provides high efficiency of dispersed phase separation. The presented mathematical model allows to perform calculations using the experimental coefficient of hydraulic resistance of two-phase medium.

Введение

Процессы тепло- и массообмена, а также сепарации дисперсной фазы из газов в пленочных аппаратах находят широкое применение в различных отраслях промышленности и энергетике. В таких аппаратах проводятся процессы абсорбции, ректификации, «мокрой» очистки и охлаждения газов. Значительный вклад в исследования течения пленок жидкости внесли Н.Н. Семенов, С.С. Кутателадзе, Н.М. Жаворонков, Р.И. Нигматулин, С.В. Алексеенко, Л.П. Холпанов, Н.А. Николаев и многие другие. Исследованы различные режимы движения пленки совместно с газовым или паровым потоком в каналах с гладкими, шероховатыми стенками, а также с закруткой фаз [1-3].

При пленочном взаимодействии газа с жидкой фазой может применяться как противоток, так и прямоток фаз. Причем в прямотоке при скорости газа в контактном устройстве более 7-8 м/с (при нормальных условиях) происходит режим сильного взаимодействия, когда газ способствует транспортированию жидкой пленки, как при восходящем движении, как и нисходящим. В таком режиме процессы теплообмена и сепарации аэрозолей значительно интенсифицируются [4-7], что имеет важное значение при разработке малогабаритных аппаратов в химической технологии и энергетике [8-14].

В статье рассматривается режимом сильного взаимодействия фаз при нисходящим прямоточном движении пленки жидкости с газом. Такой процесс происходит, когда касательное напряжение трения

$\tau_{г-ж}$ (Па) на межфазной поверхности значительно больше чем на стенке $\tau_{ст}$ ($\tau_{гж} \gg \tau_{ст}$) при гравитационном течении $\tau_{ст} = \rho_{ж} g \delta_{пл}$, (Па), т.е. без воздействия газа, где $\delta_{пл}$ – средняя толщина пленки, м.

Решение задачи математического моделирования охлаждения газа и нагрева жидкости возможно численно на основе решения системы дифференциальных уравнений в частных производных. Для этого уравнения движения газа и пленки жидкости, а также теплообмена записываются отдельно с граничными условиями четвертого рода на границе раздела фаз [5]. Решение такой системы уравнений довольно затруднительно из-за сложных функций турбулентного обмена в газовой фазе и особенно в пленке, которая может двигаться как в турбулентном режиме, так и в ламинарном волновом. Для инженерных расчетов при решении производственных задач модернизации или проектирования пленочных аппаратов целесообразно применение математических моделей гидродинамической структуры потоков – однопараметрической диффузионной или ячеечной (зонной) [6,9,15]. Причем решение ячеечной модели может быть получено в виде системы алгебраических уравнений, что более удобно для быстрых практических расчетов с сохранением требуемой точности.

Целью данной работы является представление математической модели структуры потока для решения инженерных задач расчета пленочных аппаратов с движением высокоскоростных потоков охлаждаемого газа с пленкой жидкости с нисходящим движением фаз при конденсационном охлаждении газа.

Математическая модель

Процесс конденсационного охлаждения газа характеризуется одновременным нагревом жидкой фазы при контакте с газом и понижением температуры газа и влагосодержания. Поток теплоты только за счет конденсационного охлаждения $Q = Mr = G(C_H - C_K)r$, Вт, где M – поток массы сконденсированной влаги, кг/с; r – удельная теплота парообразования, Дж/кг; C_H, C_K – концентрация влаги начальная и конечная, кг/кг.

Поток теплоты при конденсационном охлаждении газа с учетом всех составляющих [16]

$$Q = Gc_{рг}(T_{гн} - T_{гк}) + G(C_H I_{пн} - C_K I_{пк}) = L(T_{жк} - T_{жн})c_{рж} + G(C_H - C_K)T_{жк}c_{рж}, \text{ Вт}, \quad (1)$$

где G, L – массовые расходы газа и жидкости, кг/с; $c_{рг}, c_{рж}$ – удельные теплоемкости газа и жидкости, Дж/(кгК); $T_{гн}, T_{гк}$ – начальная и конечная температуры газа, К; $T_{жн}, T_{жк}$ – начальная и конечная температуры жидкости, К; $I_{пн}, I_{пк}$ – начальная и конечная энтальпии пара, Дж/кг.

При конденсационном охлаждении газа чаще всего применяется захоложенная вода с температурой 10-20°C и менее. Условие конденсационного охлаждения $C > C^*$, где C^* – концентрация влаги при $T_{ж}$ на линии насыщения, т.е. при $\varphi = 100\%$, где

φ – относительное влагосодержание. При расчете аппаратов конденсационного охлаждения (пленочных, насадочных, барботажных и др.) необходимо учитывать, чтобы нагрев воды был не более 40-45°C, т.к. при более высоких температурах будет происходить повышенное испарение жидкой фазы, что снижает эффективность охлаждения газа.

Далее записаны эффективности процессов, как отношение достигнутых показателей к максимально возможным.

Тепловая эффективность охлаждения газа жидкой фазой

$$E_{г} = \frac{I_{н} - I_{к}}{I_{н} - I_{к}^*}, \quad E_{г} = \frac{T_{гн} - T_{гк}}{T_{гн} - T_{жк}}. \quad (2)$$

Тепловая эффективность нагрева воды при контакте с жидкостью

$$E_{ж} = \frac{T_{жк} - T_{жн}}{T_{гн} - T_{жн}}. \quad (3)$$

Эффективности конденсации влаги

$$E_{с} = \frac{C_{н} - C_{к}}{C_{н} - C_{к}^*}. \quad (4)$$

где $I_{к}^*$ – энтальпия при $T_{жк}$ и $\varphi = 100\%$, т.е. на линии насыщения.

Теплопередача при конденсационном охлаждении газа при соприкосновении фаз происходит за счет конвективного и молекулярного механизмов, а также за счет конденсации влаги на межфазную поверхность пленки. Плотность потока теплоты q , (Вт/м²) записывается в форме

$$q = K(T_{г} - T_{ж}) + I_{п}\beta_{г}(C - C^*), \quad (5)$$

где K – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²К), $\beta_{г}$ – коэффициент массоотдачи (скорости переноса влаги) в газовой фазе, м/с; $I_{п}$ – удельная энтальпия пара, Дж/кг; C – концентрация влаги, кг/м³.

При испарительном охлаждении воды в градирнях и конденсационном охлаждении газа в скрубберах принято использовать аналогию Льюиса и тогда плотность потока теплоты (Вт/м²) и полный поток (Вт) (1) записывают в форме [16,17]

$$q = \beta_x(I - I^*), \quad Q = \beta_x F \Delta I_{ср}, \quad (6)$$

где β_x – коэффициент массоотдачи, отнесенный к разности влагосодержаний газа, кг/(м²с); F – площадь поверхности контакта фаз, м²; $\Delta I_{ср}$ – средняя движущая сила теплопередачи, Дж/кг.

Основной задачей в данной постановке является определение тепловой эффективности процессов в контактном устройстве. Примем математическую модель гидродинамической структуры потоков с условным делением рабочей области взаимодействия газа с пленкой жидкости на ряд ячеек с полным перемешиванием по высоте контактной трубки от входа фаз к выходу. Число ячеек n характеризует дисперсию потока и связано с числом Пекле (критерием Боденштейна) [18].

При $Pe_{г} = 2 - 10$: $n = (Pe_{г} + 1,25) / 2,5$.

При $Pe_r > 10$, $n = 0,5Pe_r^2 [Pe_r - 1 + \exp(-Pe_r)]^{-1}$, где $Pe_r = w_r H / D_{пр}$ – число Пекле; w_r – средняя скорость газа, м/с; $D_{пр}$ – коэффициент обратного (продольного) перемешивания в газовой фазе, м²/с; H – длина канала, м.

Так как, основное сопротивление теплопередачи при конденсационном охлаждении газа сосредоточено в газовой фазе, то расчет ведется с учетом гидродинамики газовой фазы (т.е. числа ячеек), а температура жидкой пленки находится из уравнения теплового баланса.

При турбулентном движении газа (сильное взаимодействие) в контактной трубке совместно с восходящей (или нисходящей) пленкой жидкости число Пекле можно вычислить по выражению, полученному с применением модели Тейлора [15]

$$Pe_r = 0,43 \frac{H}{d_3 \sqrt{\xi_{оп}}}, \quad (7)$$

где $d_3 = (d - 2\delta_{пл})$ – эквивалентный диаметр канала, м; $\xi_{оп}$ – коэффициент гидравлического сопротивления орошаемого канала; $\delta_{пл}$ – средняя толщина пленки, м; d – диаметр трубки, м.

Тепловую эффективность в газовой фазе в i -ой ячейке найдем по известному выражению при условии полного перемешивания

$$E_{Гi} = \frac{N_{Gi}}{1 + N_{Gi}}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (8)$$

где $N_{Gi} = \beta_x F_i / G$ число единиц переноса в i -ой ячейке; $F_i = F / n$ – площадь поверхности контакта фаз в i -ой ячейке, м²; $F = \pi(d - 2\delta_{пл})H$, м². Размеры ячеек принимаются одинаковыми для газовой и жидкой фаз.

Общая тепловая эффективность охлаждения газа вычисляется по известному правилу

$$E_r = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - E_{Гi}). \quad (9)$$

Очевидно, что при идентичной гидродинамической обстановке и равенства числа Шмидта и Прандтля ($Sc_r \approx Pr_r$) эффективности E_r и E_c будут равны, $E_r = E_c$.

Коэффициент массоотдачи определим по выражению, полученному на основе трехслойной модели турбулентного пограничного слоя с корректировкой параметров при взаимодействии газа с волновой или турбулентной пленкой жидкости [19]

$$Sh_r = \frac{Re_r Sc_r^{0,33} \sqrt{\xi_{оп} / 8}}{6,52 (Re_r^{0,125} \xi_{оп}^{0,5})^{-1} + 2,5 \ln(0,0135 Re_r^{1,125} \xi_{оп})}, \quad (10)$$

где $Sh_r = \beta_r d_3 / D_r$ – число Шервуда; D_r – коэффициент молекулярной диффузии влаги, м²/с; $Sc_r = \nu_r / D_r$ – число Шмидта; ν_r – кинематический коэффициент вязкости газа, м²/с; $Re_r = (w_r - u_{ж}) d_3 / \nu_r$ – число Рейнольдса для прямого тока в пленкой; $u_{ж}$ – средняя скорость жидкости на межфазной поверхности пленки, м/с;

$u_{ж} = 1,15 q_{ж} / \delta_{пл}$, м/с; $q_{ж}$ – приведенная плотность (расход) орошения к периметру трубки, м³/(м с).

На рис.1 даны расчетные и экспериментальные значения числа Sh_r в контактной трубке при прямом токе фаз для процесса испарения воды в воздух. Приведенный расход $q_{ж} = 0,36$ м³/(м·ч). Точки эксперимент [2], линия расчета по выражению (10).

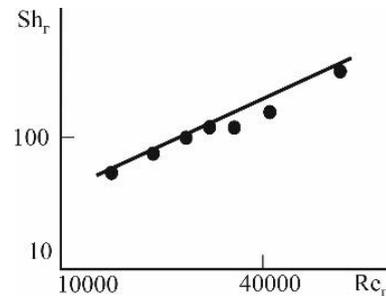


Рис. 1 – Зависимость числа Шервуда от числа Рейнольдса при нисходящем прямом токе при испарении воды в воздух. Точки - эксперимент [2]; сплошная линия - расчет по формуле (10)

Fig. 1 – Dependence of the Chervude number on the Reynolds number at downward direct flow at evaporation of water into the air. Dots - experiment [2]; solid line - calculation by formula (10)

Согласование расчетных и экспериментальных данных числа Шервуда подтверждает адекватность математической модели. Кроме этого рассмотренная ячейная модель гидродинамической структуры потока использована в расчетах тепловой эффективности охлаждения газов в скрубберах с хаотичной насадкой и результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментами при противотоке воды и воздуха, а также для дымовых газов [6,15,20]. Это дает основание считать, что представленная в данной статье математическая модель охлаждения газов в контактной трубке при сильном взаимодействии фаз адекватна и может применяться при проектировании аппаратов пленочного типа.

При известной эффективности теплообмена E_r и массообмена E_c из выражений (2) и (4) энтальпия газа и влагосодержание на выходе

$$I_k = I_n - E_r (I_n - I_k^*), \quad (11)$$

$$C_k = C_n - E_c (C_n - C_k^*), \quad (12)$$

где I_k^* и $C_k^* = f(T_{жк}$ при $\varphi = 100\%$), определяется по справочным данным.

Из уравнения теплового баланса требуемый расход охлаждающей жидкости (кг/с)

$$L = \frac{G(I_n - I_k)}{c_{рж}(T_{жк} - T_{жн})}. \quad (13)$$

При известных значениях влагосодержания газа на входе и на выходе можно вычислить поток теплоты из газа в жидкость только за счет конденсационного охлаждения

$$Q_{кон} = G(C_n - C_k)r, \text{ Вт}, \quad (14)$$

Очевидно, что для сухого газа $Q_{\text{кон}} = 0$ и охлаждение происходит только за счет конвективного механизма.

Таким образом, из решения представленных выражений (11)-(13) находятся значения термодинамических величин на выходе из насадочного слоя – $I_{\text{к}}$, $C_{\text{к}}$ и расход охлаждающей жидкости – L , где гидродинамика и теплообмен учитывается в расчете тепловой эффективности (9).

Постановка задачи и пример расчета

Задано: массовый расход газа G , кг/с; начальная температура газа – $T_{\text{гн}}$, °С; требуемая конечная температура – $T_{\text{гк}}$, °С; относительное влагосодержание газа $\varphi_{\text{н}}$, %; начальная температура охлаждающей жидкости – $T_{\text{жн}}$, °С; требуемая температура жидкости на выходе – $T_{\text{жк}}$, °С; длина – H и диаметр контактной трубки – d , м; скорость газа в трубке – $w_{\text{г}}$, м/с (для режима сильного взаимодействия при прямомтоке $w_{\text{г}} = 10-40$, м/с, $q_{\text{ж}} = 0,5-3,5$, м³/(мч)).

Требуется вычислить: тепловую эффективность охлаждения газа – $E_{\text{г}}$; энтальпию газа на входе – $I_{\text{н}}$, кДж/кг при $T_{\text{гн}}$, $\varphi_{\text{н}}$ ($C_{\text{н}}$); коэффициент массоотдачи – $\beta_{\text{х}}$, кг/(м²с); число единиц переноса – $N_{\text{г}}$; число ячеек полного перемешивания – n и число единиц переноса в ячейке – $N_{\text{гi}}$; тепловую эффективность одной ячейки – $E_{\text{гi}}$; общую тепловую эффективность контактного устройства – $E_{\text{г}}$; тепловой поток – Q , Вт; расход охлаждающей жидкости – L , кг/с и плотность орошения – $q_{\text{ж}}$, (м³/(м ч)); площадь проходного сечения контактных трубок – S_0 , м² и число трубок – m в скруббере.

Массовый расход газа $G = 1,0$ кг/с; газ-воздух при $T_{\text{гн}} = 85$ °С, $\varphi_{\text{н}} = 60\%$; требуемая температура охлаждаемого газа $T_{\text{гк}} = 40$ °С; температура охлаждающей воды $T_{\text{жн}} = 15$ °С; на выходе $T_{\text{жк}} = 35$ °С; принимаем скорость воздуха в трубке $w_{\text{г}} = 20$ м/с при атмосферном давлении; диаметр трубки $d = 25$ мм, внутренний $d = 2 \cdot 10^{-2}$ м; длина трубки первоначально принимается $H = 0,3$ м, а затем уточняется.

Получено: по справочным данным $I_{\text{н}} = 948,2$ кДж/кг; $C_{\text{н}} = 0,324$ кг/кг; при 20 °С – $I_{\text{н}}^* = 57,3$ кДж/кг; при 35 °С – $I_{\text{к}}^* = 129,0$ кДж/кг. Тепловая эффективность через разность температур (2) $E_{\text{г}} = 0,9$. Энтальпия воздуха на выходе (11) $I_{\text{к}} = 146,1$ кДж/кг. Поток теплоты $Q = 802,1$ кВт; расход воды $L = 9,6$ кг/с или $0,0026$ м³/с; ($V_{\text{ж}} = 46,0$ м³/ч). Массовый расход газа через одну

трубку $G_0 = \rho_{\text{г}} S_0 w_{\text{г}} = 6,28 \cdot 10^{-2}$ кг/с (при средней температуре $T_{\text{г}} = 62,5$ °С, $\rho_{\text{г}} \approx 1$ кг/м³; $S_0 = \pi d^2 / 4 = 3,14 \cdot 10^{-4}$, м²). Число трубок $m = G / G_0 = 160$ шт. Плотность орошения $3,45$ м³/(м ч) ($q_{\text{ж}} = V_{\text{ж}} / (\pi d m)$).

В результате при $w_{\text{г}} = 20$ м/с и $q_{\text{ж}} = 3,45$ м³/(м ч) получили устойчивый гидродинамический режим нисходящего движения фаз в виде пленки жидкости на внутренней поверхности трубок и в центре газовой поток без существенного брызгоуноса.

Для определения перепада давления при таком режиме используем экспериментальные данные В.А. Булкина (рис. 2) для нисходящего прямотока.

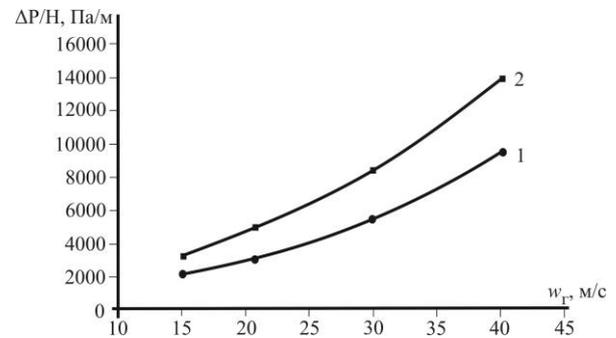


Рис. 2 – Перепад давления в нисходящем осевом потоке. 1 – расход воды 1,13 м³/(м·ч); 2 – 2,39 м³/(м·ч). Точки - экспериментальные данные В.А. Булкина

Fig. 2 - Pressure drop in the descending axial flow. 1 – water consumption of 1.13 m³/(m·h); 2 – 2.39 m³/(m·h). Dots - experimental data of V.A. Bulkin

Средняя скорость движения пленки воды $u_{\text{ср}} \approx 0,093 w_{\text{г}}^{0,75} q_{\text{ж}}^{0,33} = 1,3$ м/с. При турбулентном режиме $u_{\text{гп}} = 1,15 u_{\text{ср}} = 1,52$ м/с. Коэффициент гидравлического сопротивления

$$\zeta_{\text{оп}} = 2 \Delta P d / (\rho_{\text{г}} H (w_{\text{г}} - u_{\text{гп}})^2) = 0,65.$$

Число Рейнольдса $Re_{\text{г}} = 23750$. Число Шервуда $Sh_{\text{г}} = 385,7$, коэффициент массоотдачи $\beta_{\text{х}} = \beta_{\text{г}} \rho_{\text{г}} = 0,453$ кг/(м²с). Число единиц переноса $N_{\text{г}} = \beta_{\text{х}} F / G = 1,36$, где

$F = \pi (d - 2 \delta_{\text{пл}}) H m = 3,0$ м², ($m = 160$). Число ячеек полного перемешивания $n = 6,0$, тогда $N_{\text{гi}} = 0,226$ и $E_{\text{гi}} = 0,184$. Общая эффективность $E_{\text{г}} = 0,7$, что меньше заданной $E_{\text{г}} = 0,9$. Следует увеличить площадь контакта фаз за счет длины трубок. При $F = 6,0$ м² имеем $E_{\text{г}} = 0,9$, что обеспечивается при $H = 0,64$ м ($n = 12$). В результате вычислены все тепломассообменные и конструктивные характеристики скруббера. Далее представлены результаты расчета

гидродинамических характеристик при $H = 0,6$ м и различных режимных параметрах (табл. 1).

Таблица 1 – Гидродинамические характеристики нисходящего прямого тока воздух-вода ($H = 0,6$ м, $d = 0,02$ м)

Table 1 – Hydrodynamic characteristics of the downward air-water flow ($H = 0,6$ m, $d = 0,02$ m)

№	w_{Γ} , м/с	$q_{ж}$, м ³ /(м ч)	Re_{Γ}	$\Delta P / H$, Па/м	$\xi_{оп}$	Pe_{Γ}
1	15,1	0,21	18300	1090	0,115	38,0
2	15,1	0,51	18300	1330	0,14	34,5
3	15,1	1,25	18300	2330	0,246	26,0
4	15,1	2,14	18300	3300	0,351	21,8
5	15,1	3,32	18300	4800	0,506	18,1
6	30,0	0,21	36360	1733	0,046	60,1
7	30,0	0,51	36360	2267	0,061	52,2
8	30,0	1,25	36360	3330	0,089	43,2
9	30,0	3,32	36360	6400	0,171	31,2

В таблице 2 представлены результаты расчета тепломассообменных характеристик высокоскоростного прямого тока при различных режимных параметрах (скорость газа и плотность орошения) при $H = 0,6$ м.

Таблица 2 – Тепломассообменные характеристики нисходящего прямого тока воздух – вода ($H = 0,6$ м, $d = 0,02$ м)

Table 2 – Heat and mass transfer characteristics of the descending direct air-water flow ($H = 0.6$ m, $d = 0.02$ m)

№	w_{Γ} , м/с	$q_{ж}$, м ³ /(м ч)	Sh_{Γ}	N_{Γ}	E_{Γ}
1	15,1	0,21	114,7	1,07	0,657
2	15,1	0,51	126,4	1,18	0,692
3	15,1	1,25	197,6	1,55	0,788
4	15,1	2,14	194,9	1,37	0,745
5	15,1	3,32	229,9	2,13	0,881
6	30,0	0,21	126,3	0,591	0,446
7	30,0	0,51	150,2	0,698	0,502
8	30,0	1,25	181,6	0,850	0,572
9	30,0	3,32	254,5	1,19	0,695

Представленные в таблицах 1 и 2 гидравлические и тепломассообменные характеристики нисходящего высокоскоростного прямого тока могут использоваться в расчетах промышленных скрубберов зависимости от технического задания на проектирование или модернизацию аппаратов.

Конструкция аппарата

На основе выполненных расчетов и анализа полученных результатов разработана принципиальная схема комбинированного пленочного скруббера с двумя зонами контакта фаз. Первая зона в виде внутреннего цилиндра располагается внутри корпуса в

центре аппарата, где размещаются каналы с высокоскоростным движением газа и пленки жидкости при нисходящем прямотоке. Кроме охлаждения газа в данной зоне может происходить очистка газового потока от дисперсной фазы если таковая имеется. Например, это может быть запыленный или дымовой газ содержащий аэрозольные системы. Дисперсная фаза за счет турбулентно-градиентного (инерционного) механизмов мигрирует и оседает на поверхность пленки. Так, например, при скорости газа в трубке более 15 м/с и $q_{ж} > 1,0$ м³/(м²ч) эффективность сепарации при $H = 0,2$ м для капель воды в воздухе диаметром 10 мкм составляет около 100%, при диаметре 3 мкм – 90 %, а при диаметре 1 мкм – около 50 %.

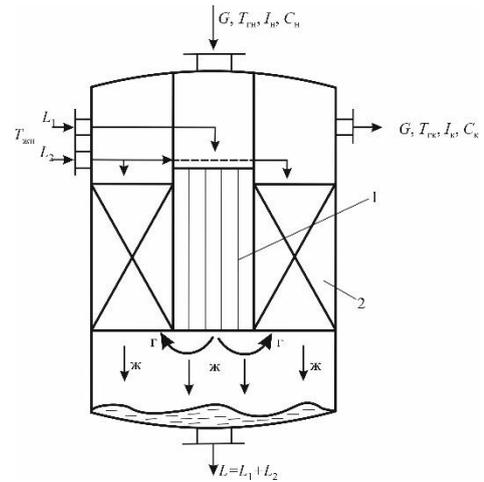


Рис. 3 – Принципиальная схема комбинированного скруббера очистки и охлаждения газа: 1 – трубчатые контактные устройства с прямотоком фаз; 2 – рулонная насадка с противотоком фаз

Fig. 3 – Schematic diagram of a combined gas purification and cooling scrubber: 1 - tubular contact devices with a direct flow of phases; 2 - a roll nozzle with a counterflow of phases

Однако, при $H = 1,0$ м даже микронные частицы удаляются с эффективностью около 100 % [6]. Таким образом, в первой зоне кроме первичного охлаждения газа за счет турбулентной миграции удаляется практически вся дисперсная фаза с размерами более 1 мкм (мокрая очистка газа). Очищенный и охлажденный газ после первой зоны меняет направление движения на 180° и поступает во вторую зону с регулярной рулонной насадкой с противотоком фаз. Рулонная насадка размещается в кольцевом пространстве между наружной обечайкой и центральным цилиндром с трубками. Режим работы второй зоны – пленочный противоточный и в зависимости от конструкции рулонной насадки скорость газа может составлять 1-3 м/с, а плотность орошения 10-50 м³/(м²ч). Характеристики таких насадок представлены в монографиях [18,21,22] и многочисленных публикациях различных авторов. Эффективность охлаждения газа во второй зоне может достигать 90-95 % в зависимости от режимных и конструктивных параметров насадки. Кроме регулярной насадки во

второй зоне может размещаться нерегулярная (хаотичная), что повысит эффективность охлаждения, однако с увеличением гидравлического сопротивления. Очищенный и охлажденный газ покидает аппарат через верхний боковой штуцер, а жидкая фаза с загрязнениями – через нижний.

Выводы

В результате применения разработанной математической модели выполнен расчет тепломассообменных характеристик нисходящего прямого тока газа с пленкой жидкости в контактной трубке и показана принципиальная возможность охлаждения и очистки газа от дисперсной фазы в комбинированном скруббере. Дан алгоритм расчета термодинамических характеристик газа на выходе при заданных на входе. Сделаны исследования влияния скорости газа и расхода жидкости на тепловую эффективность.

Математическая модель может применяться в расчетах высокоскоростных пленочных аппаратов при модернизации или проектировании. С экспериментальными коэффициентами гидравлического сопротивления.

Литература

1. Р.И. Нигматулин, *Наука*, 464 (1987).
2. Н.А. Войнов, Н.А. Николаев, Изд. «Отечество», 224 (2011).
3. Н.А. Николаев, Л.П. Холпанов, *Теоретические основы химической технологии*, **23**, 5, 563-568 (1989).
4. Е. В. Сугак, Н. А. Войнов, Н. А. Николаев, *Издательство "Отечество"* 224. (2009).
5. Л.П. Холпанов, В.Я. Шкадов, *Наука*, 271 (1990).
6. A.G. Laptev, E.A. Lapteva, *Technical Physics*, **92**, 9, 1129-1136 (2022).
7. A.A. Ageev, D.A. Yakhontov, T.F. Kadyrov, M.M. Farakhov, E.A. Lapteva *Chemical and Petroleum Engineering*, **55**, 7-8, 611-618 (2019).
8. А.Л. Агеев, Д.А. Яхонтов, Т.Ф. Кадыров, *Газовая промышленность*, **1**, 82-87 (2020).
9. Ю.А. Комиссаров, Л. С. Гордеев, Д. П. Вент *Химия*, 1230 (2011).
10. А.А. Агеев, Д.А. Яхонтов, Т.Ф. Кадыров, Е.А. Лаптева, М.М. Фарахов, *Вестник технологического университета*, **24**, 11, 34-38 (2021).
11. M.G. Kuznetsov, N.Z. Dubkova, V.V. Kharkov, G.H. Gumerova, A.N. Nikolaev, *В сборнике: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Ser. "International Conference on Production and Processing of Agricultural Raw Materials - Equipment and Facilities of Agricultural Processing"*. 072006 (2021)
12. A.V. Dmitriev, O.S. Dmitrieva, I.N. Madyshev, A.N. Nikolaev, *Chemical and Petroleum Engineering*, **53**, 7-8, 501-507 (2017).
13. N.A. Voinov, O.P. Zhukova, A.N. Nikolaev, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, **46**, 4, 359-367 (2012).
14. Р.Я. Биккулов, А.В. Дмитриев, А.Н. Николаев, О.С. Дмитриева, И.Е. Полтев, *Вестник Технологического университета*, **25**, 7, 116-119 (2022).
15. А. Г. Лаптев, М. М. Башаров, Е. А. Лаптева, *КТЭУ; Старый Оскол; ТНТ*, 288 (2021).

16. И. З. Аронов, *Недра*, 280 (1990).
17. В. С. Пономаренко, Ю. И. Арефьев. *Энергоатомиздат*, 376 (1998).
18. В. М. Рамм, *Химия*, 655 (1976).
19. A.G. Laptev, E.A. Lapteva, *Journal of Engineering Thermophysics*, **25**, 4, 527-535 (2016).
20. Е. А. Лаптева, А. Г. Лаптев, *Теоретические основы химической технологии*, **57**, 4, 399-407 (2023).
21. А.М. Каган, А.Г. Лаптев, А.С. Пушнов, М.И. Фарахов, *Отечество*, 454 (2013).
22. Б. А. Сокол, А. К. Чернышев, Д. А. Баранов, *Галилея-принт*, 358 (2009).

References

1. R.I Nigmatulin, *Nauka*, 464 (1987).
2. N.A. Voinov, N.A. Nikolaev, Izd. 'Fatherland', 224 (2011).
3. N.A. Nikolaev, L.P. Kholpanov, *Theoretical bases of chemical technology*, **23**, 5, 563-568 (1989).
4. E. V. Sugak, N.A. Voinov, N.A. Nikolaev, *Fatherland Publishing House* 224. (2009).
5. L. P. Kholpanov, V. Y. Shkadov, *Nauka*, 271 (1990).
6. A.G. Laptev, E.A. Lapteva, *Technical Physics*, **92**, 9, 1129-1136 (2022).
7. A.A. Ageev, D.A. Yakhontov, T.F. Kadyrov, M.M. Farakhov, E.A. Lapteva *Chemical and Petroleum Engineering*, **55**, 7-8, 611-618 (2019).
8. A.L. Ageev, D.A. Yakhontov, T.F. Kadyrov, *Gas Industry*, **1**, 82-87 (2020).
9. Y.A. Komissarov, L.S. Gordeev, D.P. Vent *Chemistry*, 1230 (2011).
10. A.A. Ageev, D.A. Yakhontov, T.F. Kadyrov, E.A. Lapteva, M.M. Farakhov, *Herald of Technological University*, **24**, 11, 34-38 (2021).
11. M.G. Kuznetsov, N.Z. Dubkova, V.V. Kharkov, G.H. Gumerova, A.N. Nikolaev, *In Proceedings: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Ser. 'International Conference on Production and Processing of Agricultural Raw Materials - Equipment and Facilities of Agricultural Processing'*. 072006 (2021).
12. A. V. Dmitriev, O. S. Dmitrieva, I. N. Madyshev, A.N. Nikolaev, *Chemical and Petroleum Engineering*, **53**, 7-8, 501-507 (2017).
13. N.A. Voinov, O.P. Zhukova, A.N. Nikolaev, *Theoretical Foundations of Petroleum Engineering*, **53**, 7-8, 501-507 (2017). Nikolaev, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, **46**, 4, 359-367 (2012).
14. R.Y. Bikkulov, A.V. Dmitriev, A.N. Nikolaev, O.S. Dmitrieva, I.E. Poltev, *Herald of Technological University*, **25**, 7, 116-119 (2022).
15. A. G. Laptev, M. M. Basharov, E. A. Lapteva, *KSEU; Stary Oskol; TNT*, 288 (2021).
16. I. Z. Aronov, *Nedra*, 280 (1990).
17. V. S. Ponomarenko, Y. I. Arefiev. *Energoatomizdat*, 376 (1998).
18. V. M. Ramm, *Chemistry*, 655 (1976).
19. A. G. Laptev, E. A. Lapteva, *Journal of Engineering Thermophysics*, **25**, 4, 527-535 (2016).
20. E. A. Lapteva, A. G. Laptev, *Theoretical bases of chemical technology*, **57**, 4, 399-407 (2023).
21. A. M. Kagan, A. G. Laptev, A. S. Pushnov, and M. I. Farakhov, *Fatherland*, 454 (2013).
22. B.A. Sokol, A.K. Chernyshev, D.A. Baranov, *Galileo-Print*, 358 (2009).

© А. Г. Лаптев – д.т.н. профессор каф. «Инженерная экология и безопасность труда» (ИЭБТ), Казанский государственный энергетический университет (КТЭУ), Казань, Россия, tv_t_kgeu@mail.ru; В. А. Ключкова – аспирант каф. ИЭБТ, КТЭУ, tv_t_kgeu@mail.ru.

© A. G. Laptev – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the Department of Environmental Engineering and Occupational Safety (EEOs), Kazan State Energy University (KSEU), Kazan, Russia, tv_t_kgeu@mail.ru; V. A. Klochkova – PhD-student of the EEOs department, KSEU, tv_t_kgeu@mail.ru.

**З. И. Зарипов, С. В. Мазанов, А. У. Аетов,
Ю. А. Шаповалов**

ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ РЫБЬЕГО ЖИРА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 473,15 К И ДАВЛЕНИЙ ДО 39,2 МПА

Ключевые слова: рыбий жир, теплоемкость, высокие температуры, высокое давление, биодизельное топливо.

Настоящее исследование направлено на изучение теплоемкости рыбьего жира, как маслянистой компоненты для получения биодизельного топлива. Одним из наиболее перспективных возобновляемых источников сырья для получения биодизельного топлива являются микроводоросли. По энергетическому выходу микроводоросли значительно превосходят пальмовое и рапсовое масло, обычно применяемое для производства биодизеля. Научная значимость работы заключается в пополнении базы данных по изобарной теплоемкости исследуемых веществ. Практическая значимость состоит в том, что полученные данные будут необходимы на этапах моделирования, оптимизации и масштабирования технологии производства биодизельного топлива из рыбьего жира. Различия в составе рыбьего жира для разных пород рыб создают проблему недостаточной исследованности их свойств. Изучение теплоемкости стало основной целью данной работы. Для измерения изобарной теплоемкости рыбьего жира использовался сканирующий калориметр (ИТ-с-400) с системой автоматического сбора данных. В статье представлены новые результаты исследования изобарной теплоемкости рыбьего жира при высоких температурах и давлениях. Измерения проводились в температурном диапазоне от 298,15 до 473,15 К и при давлениях до 39,2 МПа. Расширенная неопределенность измерений теплоемкости составляет 2,4 %, давления — 0,05 %, а температуры — 15 мК при уровне достоверности 95 % и коэффициенте охвата $k = 2$. Проведено сравнение полученных и литературных данных в исследованной области параметров состояния. Сравнение полученных данных с приведенным расчетом по корреляционному уравнению при температуре 293 К и атмосферном давлении показало хорошее согласие. К примеру, удельные теплоемкости сырого рыбьего жира отличаются от данных по уравнению на 8 %, обессмоленного на -6,7 %, нейтрализованного на -7,27 %, отбеленного на -4 % и дезодорированного соматического жира на 0,36 % соответственно.

**Z. I. Zaripov, S. V. Mazanov, A. U. Aetov,
Yu. A. Shapovalov**

ISOBARIC HEAT CAPACITY OF FISH OIL AT TEMPERATURES UP TO 473,15 K AND PRESSURES UP TO 39,2 MPa

Keywords: fish oil, heat capacity, high temperatures, high pressure, biodiesel fuel.

The present study is aimed at studying the heat capacity of fish oil as an oil component for obtaining biodiesel fuel. One of the most promising renewable sources of raw materials for obtaining biodiesel fuel are microalgae. In terms of energy yield, microalgae significantly exceed palm and rapeseed oil, which are usually used to produce biodiesel. The scientific significance of the work lies in replenishing the database on the isobaric heat capacity of the substances under study. The practical significance is that the obtained data will be needed at the stages of modeling, optimization and scaling of the technology for producing biodiesel fuel from fish oil. Differences in the composition of fish oil for different fish species create the problem of insufficient study of their properties. The study of heat capacity was the main goal of this work. A scanning calorimeter (IT-s-400) with an automatic data collection system was used to measure the isobaric heat capacity of fish oil. The article presents new results of a study of the isobaric heat capacity of fish oil at high temperatures and pressures. The measurements were carried out in the temperature range from 298.15 to 473.15 K and at pressures up to 39.2 MPa. The expanded uncertainty of heat capacity measurements is 2.4%, pressure — 0.05%, and temperature — 15 mK at a confidence level of 95% and a coverage factor of $k = 2$. A comparison of the obtained and literature data in the studied area of state parameters was carried out. A comparison of the obtained data with the presented calculation according to the correlation equation at a temperature of 293 K and atmospheric pressure showed good agreement. For example, the specific heat capacities of raw fish oil differ from the data according to the equation by 8%, deresined by -6.7%, neutralized by -7.27%, bleached by -4% and deodorized somatic fat by 0.36%, respectively.

Введение

Экспоненциальный рост потребления углеводородного топлива на фоне стремительно истощающихся запасов, а также серьезные экологические последствия его эксплуатации вызывают настоятельную необходимость поиска и освоения новых возобновляемых источников энергии, основанных на биологических материалах [1-4]. К числу таких альтернативных источников относится биодизельное топливо [5, 6], которое в большинстве случаев получают

через процесс переэтерификации растительных масел или животных жиров, включая рыбий жир, в присутствии спиртов, в частности метанола или этанола.

Одним из наиболее многообещающих компонентов для производства биодизельного топлива являются микроводоросли. В сравнении с пальмовым и рапсовым маслами, микроводоросли демонстрируют значительно более высокий энергетический выход. Использование микроводорослей не только способствует решению экономических и энергетических проблем, но также позволяет решить важные экологические задачи, так как они служат источником по-

лезных веществ, таких как кислоты Омега-3 (эйкозапентаеновая кислота) и Омега-6 (докозагексаеновая кислота), а также сквален. Несмотря на очевидный потенциал производства биодизеля из микроводорослей, эффективные и экономически выгодные технологии превращения этих организмов в топливо еще не разработаны.

Для извлечения ценных компонентов из микроводорослей применяются разнообразные методы экстракции, причем наибольшее содержание Омега-3 и Омега-6 обычно обнаруживается в рыбьем жире. В настоящее время самым передовым методом их получения считается сверхкритическая флюидная экстракция с использованием диоксида углерода в качестве экстрагента. Этот метод обеспечивает I-II тип фазового поведения [7, 8] и осуществляется при температурах свыше 323 К и давлениях в диапазоне 25–35 МПа. Однако диоксид углерода не используется в качестве среды для реакции переэтерификации, что обусловлено его низкой смешиваемостью с исходным сырьем, являющимся частью процесса получения биодизельного топлива [9-12].

Различия в составах масличного сырья, зависящие от регионального происхождения, а также вариативность состава рыбьего жира в зависимости от видов рыб поднимают вопросы о недостаточной изученности их термодинамических свойств, таких как теплоемкость. Это и стало основной целью данного исследования.

Научная ценность работы заключается в расширении базы данных по изобарной теплоемкости исследуемых субстанций. Практическая значимость состоит в том, что полученные результаты станут необходимыми для этапов моделирования, оптимизации и масштабирования технологий получения биодизельного топлива из рыбьего жира.

Анализ литературы [13, 14] показал, что объем доступных данных о свойствах рыбьего жира ограничен. Информация о свойствах различных образцов жира от различных производителей включает данные о составе, температурах плавления, удельной теплоемкости и энтальпии при атмосферном давлении. Например, исследования S. Sathivel и его коллег [13] описали температуры плавления, энтальпии и удельную теплоемкость висцерального жира сома на разных стадиях очистки, с применением дифференциального сканирующего калориметра DSC-2920 (TA Instruments, New Castle, USA). Установлено, что теплоемкость и энтальпия плавления как сырого, так и обработанного рыбьего жира зависит от применяемой обработки. В своих исследованиях S. Sathivel и др. [14] также изучали термические и гидродинамические свойства нерафинированного масла из голов нерки и горбуши, определяя температуры деградации и плавления, а также теплоемкость. Работы продемонстрировали, что на теплоемкость влияют состав, сорт рыбы и степень обработки сырья. В другом исследовании [15] были описаны теплопроводные свойства образцов рыбьего жира (OMEGA-3 “950”) при давлениях выше атмосферного. Существующие теоретические методы определения теплоемкости, основанные на принципах соответствующих состоя-

ний [16-18] и групповых составляющих [19-21], могут предсказать значения теплоемкости для отдельных жирных кислот и их смесей, но не учитывают влияние давления.

Основная задача данной работы заключается в разработке достоверных данных о теплоемкости при высоких давлениях (до 39,2 МПа) и температурах, достигающих 473,15 К (от температуры окружающей среды до указанного значения) для образца рыбьего жира. Эти данные будут необходимы для различных термодинамических расчетов и анализа.

Материалы и методы

Образец рыбьего жира OMEGA-3 “950” был предоставлен компанией SOLGAR INC (USA) ($n_D^{25} = 1,4792$, $\rho_4^{25} = 904,8$ кг/м³). Согласно данным производителя образец получен методом молекулярной дистилляции рыбьего жира из глубоководных рыб холодных морей (анчоус, макрель, сардина, сельдь). Образец был использован без дальнейшей очистки. Описание образца приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Информация о чистоте образца

Table 1 – Sample purity information

Химическое название	Поставщик	Начальная чистота %	Конечная чистота %
OMEGA-3 “950” (эйкозапентаеновая кислота (ЭПК) 53,05 % (масс.), докозагексаеновая кислота (ДГК) 39,79 % (масс.), вспомогательные вещества) 7,16 % (масс.)	SOLGAR INC (USA)	99,0	99,0

Аппаратура и экспериментальные методики были тщательно изложены в ранее опубликованных работах [22, 23]. Изобарная теплоемкость рыбьего жира измерялась с использованием сканирующего калориметра (ИТ-с-400), оснащенного системой автоматизированного сбора данных.

С целью проверки надежности и точности полученных данных, а также для оценки функциональности экспериментальной установки, мы осуществили измерения теплоемкости воды. Для этого выбора были использованы достоверные и хорошо документированные экспериментальные данные. Подробности этих измерений можно найти в одной из наших недавних публикаций [23]. В ходе испытаний наблюдались отклонения в пределах экспериментальной неопределенности методики: теплоемкость воды показала средние абсолютные относительные отклонения (AAD = 0,25 %) в температурном диапазоне от 333 до 453 К при давлении 24,5 МПа, что согласуется

с данными источника [24]. Небольшие зафиксированные отклонения соответствуют экспериментальным неопределенностям применяемого метода. Сопоставление полученных измерений с эталонными данными по теплоемкости подтверждает точность и надежность экспериментальной установки, применяемой для измерения теплоемкости рыбьего жира OMEGA-3 "950".

Результаты и обсуждение

Измеренные значения изобарной теплоемкости рыбьего жира в зависимости от температуры и давления в диапазоне температур от 298,15 до 473,15 К и при давлениях от 0,098 до 39,2 МПа представлены на рисунках 1 и 2.

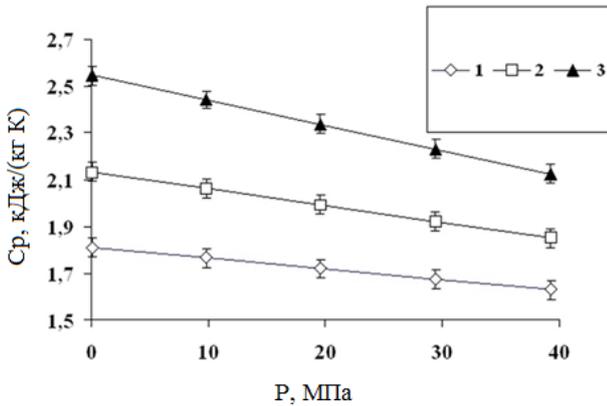


Рис. 1 – Зависимость изобарной теплоемкости рыбьего жира от давления P, МПа: 1 – 298,15 К; 2 – 373,15 К; 3 – 473,15 К

Fig. 1 – Dependence of isobaric heat capacity of fish oil on pressure P, MPa: 1 - 298,15 K; 2 - 373,15 K; 3 - 473,15 K

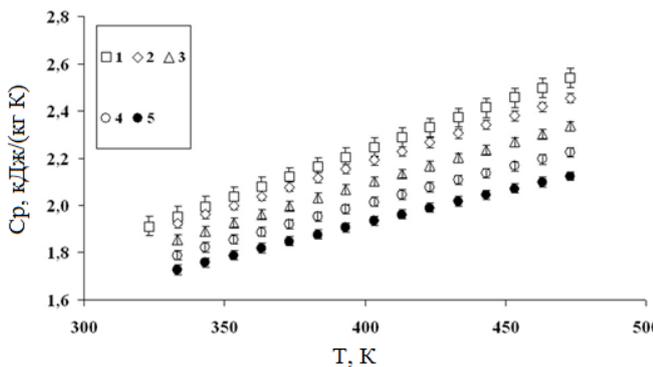


Рис. 2 – Зависимость изобарной теплоемкости рыбьего жира от температуры при давлениях P, МПа: 1 – 0,098; 2 – 9,8; 3 – 19,6; 4 – 29,4; 5 – 39,2

Fig. 2 – Dependence of isobaric heat capacity of fish oil on temperature at pressures P, MPa: 1 - 0,098; 2 - 9,8; 3 - 19,6; 4 - 29,4; 5 - 39,2

Экспериментальные данные изобарной теплоемкости рыбьего жира от температуры и давления аппроксимированы уравнением вида:

$$C_p(P, T) = a_0 + a_1T + a_2P + a_3PT + a_4T^2 + a_5P^2, (1)$$

где $C_p(P, T)$ - изобарная теплоемкость при заданных P и T, кДж/(кг·К); a_i ($i = 0,5$) - подгоночные параметры. Оптимальные значения полученных подгоночных параметров вместе со статистикой отклонений приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты a_j полинома (1) для расчета теплоемкости рыбьего жира в диапазоне температур от 298,15 до 473,15 К и давлений от 0,098 МПа до 39,2 МПа

Table 2 – Coefficients a_j of polynomial (1) for calculation of fish oil heat capacity in the range of temperatures from 298.15 to 473.15 K pressures from 0.098 MPa to 39.2 MPa

Коэффициенты a_j полинома	
a_0 , кДж/(кг·К)	0,7717
a_1 , кДж/(кг·К ²)	$3,313 \cdot 10^{-3}$
a_2 , кДж/(кг·К·МПа)	$-3,718 \cdot 10^{-4}$
a_3 , кДж/(кг·К ² ·МПа)	$-1,74 \cdot 10^{-5}$
a_4 , кДж/(кг·К ³)	$1,095 \cdot 10^{-6}$
a_5 , кДж/(кг·К·МПа ²)	–
St. Dev, %	0,28
AAD%	0,22

Как видно из таблицы 2, корреляционное уравнение (1) представляет текущие данные по теплоемкости рыбьего жира в пределах их экспериментальной неопределенности (AAD = 0,22 %), включая значения C_p высокого давления. При атмосферном давлении отклонения между рассчитанными по корреляционному уравнению (1) и текущие измеренные данные $C_p(P, T)$ находятся в пределах AAD = 0,22 % (среднеквадратичное отклонение St. Dev = 0,28 % и максимальное отклонение $MAAD = \max \left[\frac{C_{p_i \text{эксн}} - C_{p_i \text{расч}}}{C_{p_i \text{эксн}}} \right] = 0,39 \%$).

Сравнение с литературными и расчетными данными

Корреляционное уравнение (1) было использовано для сравнения настоящих данных по теплоемкости для рыбьего жира с опубликованными экспериментальными [13] и с расчетом по методу соответственных состояний [16-18] и групповых составляющих [19-21]. При расчетах по методам [16-21] необходимы знания состава и критических параметров вещества.

Исследованный образец рыбьего жира представляет смесь двух ненасыщенных жирных кислот (ЭПК+ ДГК) в соотношении 0,609:0,391. Расчеты теплоемкости по методам [16, 18-21] проведены для смесей этих кислот.

Для расчета теплоемкости C_p рыбьего жира при атмосферном давлении рассмотрены: - уравнение, предложенное Бонди [16]:

$$\frac{c_p - c_p^0}{R} = 2,56 + 0,436(1 - \tau)^{-1} + \omega \left[2,91 + 4,28(1 - \tau)^{1/3} / \tau + 0,296(1 - \tau)^{-1} \right]; \quad (2)$$

- уравнение, предложенное Филипповым [18]:

$$C_p - C_p^0 = 20 + 3,9 \frac{\tau^2}{1 - \tau} + \left(74 - \frac{24,4}{\tau} + \frac{12,5}{\tau^2} \right) \cdot \lg(4/A), \quad (3)$$

где значения фактора ацентричности Питцера и критическая температура рассчитаны по правилу аддитивности по групповому составу [16]; критерий Филиппова A рассчитан на основании инкрементов, приведенных в [18];

- уравнение, предложенное Ruzicka [19]:

$$\frac{C}{R} = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \Delta C_i, \quad (4)$$

где n_i – число групповых связей типа i , ΔC_i – теплоемкость, приходящаяся на долю групповой связи типа i ; k – общее число групповых связей в молекуле; значения групповой составляющей теплоемкости определяется по формуле: $\Delta C_{i,k} = a + b(T/100) + d(T/100)^2$, где a, b, d – постоянные температурной зависимости;

- уравнение, предложенное Ceriani [20]:

$$c_{p_i}^l = \sum_k N_k \cdot (A_k + B_k \cdot T), \quad (5)$$

где N_k – число групп k в молекуле, A_k и B_k – параметры, полученные в результате регрессии экспериментальных данных;

- уравнение, предложенное Zhu [21]

$$C_p = 1.794 + 2.64 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.04 \cdot 10^{-2} \cdot C - 6.6 \cdot 10^{-2} \cdot U, \quad (6)$$

где T – температура, °C, C – среднее число атомов углерода всех жирных кислот, U – среднее число двойных связей для всех жирных кислот.

Сравнение данных из [13] с расчетом по корреляционному уравнению (1) экстраполированному к температуре 293 К и атмосферному давлению показало следующее. К примеру, удельные теплоемкости сырого рыбьего жира отличаются от данных по уравнению (1) на 8 %, обессмоленного на -6,7 %, нейтрализованного на -7,27 %, отбеленного на -4 % и дезодорированного соматического жира на 0,36 % соответственно. При этом теплоемкость жира варьировалась в зависимости от типа обработки от 1,69 до 1,97 кДж/(кг·К). Значительные отклонения теплоемкости данных [13] вызваны наличием в них примесей, такими как фосфолипиды, свободные жирные кислоты, альдегиды, кетоны, вода и пигменты. Теплоемкость дезодорированного соматического жира ($C_p=1,837$ кДж/(кг·К) по данным [13] (содержание ненасыщенных жирных кислот около 68 %) близка к расчетной теплоемкости уравнения (1).

На рис. 3 приведены расчетные по [16, 18-21] и экспериментальные данные теплоемкости исследо-

ванного образца рыбьего жира при атмосферном давлении. Как видно из рис. 3 расчетные данные C_p по методике [18] систематически выше текущих измерений в среднем на 6,36 %. На рисунке 7 показаны процентные отклонения (график отклонения) теплоемкости при атмосферном давлении между уравнением корреляции (1), а также настоящими и другими расчетными данными [18-21]. Статистика отклонений сведена в таблицу 3.

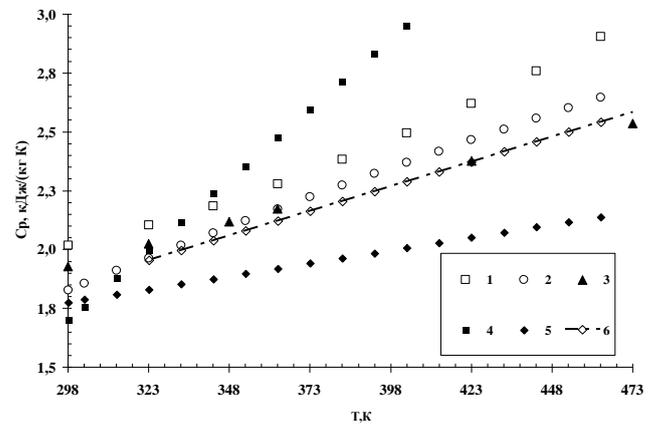


Рис. 3 – Теплоемкость рыбьего жира при атмосферном давлении: пунктир – расчет по уравнению (1): 1– Ruzicka [19]; 2 – Bondi [16]; 3 – Филиппов [18]; 4 – R. Ceriani [20]; 5 – Xiaoyi Zhu [21]; 6 – настоящая работа

Fig. 3 – Heat capacity of fish oil at atmospheric pressure: dotted line - calculation according to equation (1): 1- Ruzicka [19]; 2 - Bondi [16]; 3 -Philippov [18]; 4 - R. Ceriani [20]; 5 - Xiaoyi Zhu [21]; 6 - present work

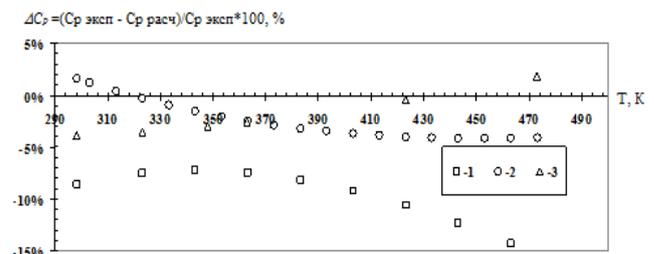


Рис. 4 – Отклонения ΔC_p всех доступных данных изобарной теплоемкости рыбьего жира от уравнения (1) в зависимости от температуры при атмосферном давлении: 1 – Ruzicka [19]; 2 – Bondi [16]; 3 – Филиппов [18]

Fig. 4 – ΔC_p deviations of all available data of isobaric heat capacity of fish oil from equation (1) as a function of temperature at atmospheric pressure: 1 - Ruzicka [19]; 2 - Bondi [16]; 3 - Filippov [18]

Исходя из данных (рис. 4, табл. 3) можно заключить, что, к примеру, расчеты по методу, предложенным Ruzicka [19], продемонстрировали отклонения от уравнения (2) до -15,15 %. Столь существенные различия связаны с величиной групповой составляющей двойных связей. Расчет по методу, предложенным Филипповым [18] показал отклонения с ростом температуры в пределах от -3,86 до +1,87 %. Расчет

по Bondi [16] продемонстрировал отклонения от 1,6 до 4,2 %. Значительные отклонения расчетных значений Ceriani [20] до 46 % и Zhu [21] до 16,5 % связаны с ограниченностью экспериментальных данных, использованных при подборе постоянных.

Таблица 3 – Стандартные отклонения (St.Err.), средние абсолютные относительные отклонения (AAD) и максимальные относительные отклонения (MAAD) по отношению к уравнению (1) при атмосферном давлении

Table 3 – Standard deviations (St.Err.), average absolute relative deviations (AAD) and maximum relative deviations (MAAD) versus equation (1) at atmospheric pressure

Авторы	St. Err, %	AAD, %	MADD, %
Bondi [16]	1,94	6,36	4,17
Филиппов [18]	2,22	2,6	3,86
Ruzicka [19]	16,49	23,1	15,15
Ceriani [20]	33,13	23,1	46,55
Xiaoyi Zhu [21]	13,14	24,3	16,41
Настоящая работа	0,15	0,11	0,19

Для оценки влияния давления на теплоемкость рыбьего жира и сравнения с экспериментальными данными, использовано расчетное уравнение, предложенное Филипповым [18]:

$$\frac{\Delta C_p}{R} = 7,77 - 10,33 \cdot \lg(A) + \frac{37(\chi - 0,17)}{1 - 1,45 \cdot \chi}, \quad (7)$$

где $\Delta C_p = C_p - C_p^0$; $\chi = \phi - 0,31\tau$; $\tau = T/T_{кр}$; $\phi = V/V_{кр}$; C_p^0 – идеально-газовая теплоемкость, рассчитанная по методу Rihany and Doraisamy [17]; критерий Филиппова A рассчитан на основании инкрементов, приведенных в [18].

Критические параметры были определены на основе групповых составляющих с учетом их структурного состава, как указано в работе [16].

Визуализация результатов сравнения теплоемкости под давлением представлена на рисунке 5. Средняя ошибка расчета теплоемкости рыбьего жира, основанная на уравнении (7) при давлении $P=0,098$ МПа, в диапазоне температур от 323,15 до 423,15 К составляет примерно ± 5 %. Однако максимальное значение погрешности достигает ± 15 %, что значительно превышает данные, указанные авторами исследования [18]. При давлениях, превышающих атмосферное, с увеличением давления до 39,2 МПа отклонения расчетных данных от корреляционного уравнения (1) возрастают в диапазоне от 5 до 17 %. Это также заметно выше, чем оценки погрешности, предоставленные авторами [18]. Различия расчетных данных уравнения Филиппова (7) по отношению к корреляционному уравнению (1) можно объяснить определенными ограничениями, наложенными на χ .

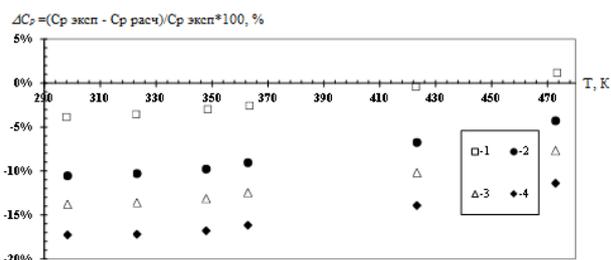


Рис. 5 - Отклонения ΔC_p расчетных данных изобарной теплоемкости рыбьего жира по методу Филиппова от уравнения (1) в зависимости от температуры при различных давлениях: 1 – 9,8 МПа; 2 – 19,6 МПа; 3 – 29,4 МПа; 4 – 39,2 МПа

Fig. 5 – ΔC_p deviations of calculated data of isobaric heat capacity of fish oil by Filippov's method from equation (1) as a function of temperature at different pressures: 1 - 9.8 MPa; 2 - 19.6 MPa; 3 - 29.4 MPa; 4 - 39.2 MPa

Заключение

Было проведено исследование по измерению изобарной теплоемкости рыбьего жира (OMEGA-3 “950”) под давлением с использованием дифференциального сканирующего калориметра. Получены новые экспериментальные данные по теплоемкости при давлениях до 39,2 МПа и температурах до 473,15 К. Разработано корреляционное уравнение, представляющее экспериментальные данные по теплоемкости рыбьего жира с погрешностью менее 0,3 % в исследованном диапазоне температур и давлений.

Благодарности

Данное исследование проведено при поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (ИРН BR18574219).

Литература

1. P. Andreo-Martinez, V.M. Ortiz-Martinez, N. Garcia-Martinez. *Appl. Ener.* **264**, 1147-1153 (2020).
2. V.S. Neto, S. Derenzo, M.P. de Araujo Marin. *Braz. J. of Chem. Eng.* **3**, 1-11 (2023).
3. Ф.М. Гумеров, *Сверхкритические флюидные технологии: учебник для вузов*. СПб.: Лань, 2022. 652 с.
4. Е.В. Мызгина, Б.Э. Любомудров, Е.Ф. Климова, Труды *Ural project of energy conference*, 19 декабря 2022 г., Екатеринбург. 2022.
5. С.В. Мазанов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров. *Изв. высш. уч. зав. Проблемы энергетики.* **24**(4), 16-49 (2022).
6. С.В. Мазанов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров. *Изв. высш. уч. зав. Проблемы энергетики.* **24** (5) 35-60 (2022).
7. P.H.V. Konynenburg, R.L. Scott. *Philosoph. Trans. of the Royal Soc. A: Mathematical, Phys. and Eng. Sci.* **298**, 494-540 (1980).
8. D.F. Williams. *J. Chem. Eng. Sci.* **36** (11), 1769-1788 (1981).
9. S.A. Idris, N.R. Rosli. *Mater. Today: Proc.* **63**, 462-466 (2022).
10. J.Y.J. Yeo, F.E. Soetaredjo. *J. of Ind. and Eng. Chem.* **97**, 485-491 (2021).
11. C. Palaric, S. Atwi-Ghaddar, Q. Gros. *J. of CO₂ Utiliz.* **77**, 102-106 (2023).

12. М.В. Козлова, Труды XIII Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум – 2021». 12 октября 2020 г., Москва, 2021.
13. S. Sathivel, W. Prinyawiwatkul, I.I. Negulescu, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **85**, 291–296 (2008).
14. S. Sathivel. *JAOCS*. **82**(2) 142-157 (2005).
15. А. У. Аетов, З.И. Зарипов, С.В. Мазанов, Ф.М. Гумеров. *Вестник Каз. Гос. Техн. Ун. им. А.Н. Туполева - КАИ*. **76**(1), 5-9 (2020).
16. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд, *Свойства газов и жидкостей*. Л.: Химия, 1982. 591 с.
17. D.N. Rihany, L.K. Doraisamy. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **4**, 17–21 (1965).
18. Л.П. Филиппов, *Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов*. М.: Энергоатомиздат, 1988. 168 с.
19. V. Ruzicka, E.S. Domalski. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **22**, 619–657 (1993).
20. R. Ceriani, R. Gani, A.J.A. Meirelles. *Fluid Phase Equilibria.* **283**, 49–55 (2009).
21. X. Zhu, D.M. Phinney, S. Paluri. *J. of Food Sci.* **83**, 992-997 (2018).
22. Z.I. Zaripov, A.U. Aetov, R.R. Nakipov. *J. Mol. Liquids.* **307**, 1-9 (2020).
23. Z.I. Zaripov, A.U. Aetov, R.R. Nakipo. *J. Chem. Therm.* **152**, 1-15 (2021).
24. W. Wagner, A. Pruß *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **31**, 387-535 (2002).
6. S. V. Mazanov, Z. I. Zaripov, F. M. Gumerov. *Proceedings of the higher educational head. Problems of Energy.* **24**(5) 35-60 (2022).
7. P.H.V. Konynenburg, R.L. Scott. *Philosoph. Trans. of the Royal Soc. A: Mathematical, Phys. and Eng. Sci.* **298**, 494-540 (1980).
8. D.F. Williams. *J. Chem. Eng. Sci.* **36** (11), 1769-1788 (1981).
9. S.A. Idris, N.R. Rosli. *Mater. Today: Proc.* **63**, 462-466 (2022).
10. J.Y.J. Yeo, F.E. Soetaredjo. *J. of Ind. and Eng. Chem.* **97**, 485-491 (2021).
11. C. Palaric, S. Atwi-Ghaddar, Q. Gros. *J. of CO₂ Utiliz.* **77**, 102-106 (2023).
12. M.V. Kozlova, *Proceedings of the XIII International Student Scientific Conference "Student Scientific Forum - 2021"*. October 12, 2020, Moscow, 2021.
13. S. Sathivel, W. Prinyawiwatkul, I.I. Negulescu, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **85**, 291–296 (2008).
14. S. Sathivel. *JAOCS*. **82**(2) 142-157 (2005).
15. А. У. Аетов, З. И. Зарипов, С. В. Мазанов, Ф. М. Гумеров. *Bulletin of the Kazakh State Technological University named after A. N. Tupolev - KAI*. **76**(1), 5-9 (2020).
16. R. Reed, J. Prausnitz, T. Sherwood, *Properties of Gases and Liquids*. Leningrad: Chemistry, 1982. 591 p.
17. D.N. Rihany, L.K. Doraisamy. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **4**, 17–21 (1965).
18. L.P. Filippov, *Forecasting of thermophysical properties of liquids and gases*. Moscow: Energoatomizdat, 1988. 168 p.
19. V. Ruzicka, E.S. Domalski. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **22**, 619–657 (1993).
20. R. Ceriani, R. Gani, A.J.A. Meirelles. *Fluid Phase Equilibria.* **283**, 49–55 (2009).
21. X. Zhu, D.M. Phinney, S. Paluri. *J. of Food Sci.* **83**, 992-997 (2018).
22. Z.I. Zaripov, A.U. Aetov, R.R. Nakipov. *J. Mol. Liquids.* **307**, 1-9 (2020).
23. Z.I. Zaripov, A.U. Aetov, R.R. Nakipo. *J. Chem. Therm.* **152**, 1-15 (2021).
24. W. Wagner, A. Pruß *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **31**, 387-535 (2002).

References

1. P. Andreo-Martínez, V.M. Ortiz-Martínez, N. García-Martínez. *Appl. Ener.* **264**, 1147-1153 (2020).
2. V.S. Neto, S. Derenzo, M.P. de Araujo Marin. *Braz. J. of Chem. Eng.* **3**, 1-11 (2023).
3. F. M. Gumerov, *Supercritical Fluid Technologies: Textbook for Universities*. SPb.: Lan, 2022. 652 p.
4. E. V. Myzgina, B. E. Lyubomudrov, E. F. Klimova, *Proceedings of the Ural Project of Energy Conference*, December 19, 2022, Ekaterinburg. 2022.
5. S. V. Mazanov, Z. I. Zaripov, F. M. Gumerov. *Proceedings of the higher educational head. Problems of Energy.* **24**(4), 16-49 (2022).

© **З. И. Зарипов** – д.т.н., профессор кафедры Теоретических основ теплотехники (ТОТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, zufar_zaripov@mail.ru; **С. В. Мазанов** – к.т.н., доцент кафедры ТОТ, КНИТУ, serg989@yandex.ru; **А. У. Аетов** – ассистент кафедры ТОТ, КНИТУ, aetovalmaz@mail.ru; **Ю. А. Шаповалов** – д.т.н., профессор кафедры Биофизики, биомедицины и нейронауки, Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, Алма-Аты, Казахстан, yu.shapovalov@mail.ru.

© **Z. I. Zaripov** – Professor, Department of Theoretical Fundamentals of Thermal Engineering (TFTE), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, zufar_zaripov@mail.ru; **S. V. Mazanov** – Associate Professor, the TFTE department, KNRTU, serg989@yandex.ru; **A. U. Aetov** – Assistant Professor, the TFTE department, KNRTU, aetovalmaz@mail.ru; **Yu. A. Shapovalov** – Professor, Department of Biophysics, Biomedicine and Neuroscience, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, yu.shapovalov@mail.ru.

И. В. Вальцифер

СОЗДАНИЕ ОГNETУШАЩИХ ПОРОШКОВЫХ СОСТАВОВ С СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ И ЛЕГКОТЕКУЧИМИ СВОЙСТВАМИ

Ключевые слова: огнетушащий порошковый состав, аммофос, диоксид кремния, супергидрофобность, текучесть порошкового состава.

В рамках настоящего исследования проведена разработка высокоэффективного огнетушащего порошкового состава (ОПС), эффективность и безотказная работа которого обеспечены свободной текучестью состава в процессе его применения с помощью систем ручной и автоматического пожаротушения и минимальным влагопоглощением в процессе хранения. Исследование позволило установить соотношение компонентов функционального наполнителя на основе аморфного диоксида кремния (белая сажа 120 и аэросил 380), благодаря которому возможно регулирование реологических свойств ОПС. Установленный состав наполнителя позволяет максимально эффективно снизить взаимодействие между частицами тушащего компонента состава – фосфатов аммония, что связано с наибольшей площадью покрытия частиц фосфатов и, следовательно, значительным снижением сил сцепления между ними. Массовая доля наполнителя для достижения супергидрофобного состояния состава уменьшается с возрастанием удельной поверхности образца, которая позволяет покрыть большую площадь частиц тушащего компонента при меньшей массовой доле наполнителя. Достижению данного эффекта способствует присутствие частиц аэросил 380, которое, с одной стороны, значительно снижает сопротивление ОПС динамическому течению, с другой стороны, гарантирует супергидрофобное состояние поверхности состава, что приводит к снижению влагопоглощения и слеживаемости ОПС и, следовательно, увеличению срока безотказной работы систем пожаротушения, снаряженных разработанным составом. Увеличение доли введенной добавки выше установленного значения приводит к возрастанию сцепления и влагопоглощения частиц порошкового состава из-за роста размеров агломератов наполнителя, увеличению числа контактов между ними и ухудшению их распределения по поверхности частиц фосфатов аммония.

I. V. Val'tsifer

DEVELOPMENT OF FIRE EXTINGUISHING POWDER FORMULATIONS WITH SUPERHYDROPHOBIC AND EASY-FLOWING PROPERTIES

Keywords: fire extinguishing powder composition, ammophos, silicon dioxide, superhydrophobicity, flowability of powder composition.

Within the framework of this research, we have developed a highly effective fire extinguishing powder composition (FEP). Its efficiency and smooth operation are guaranteed by its flowability during application and minimal moisture absorption during storage. The study has allowed us to determine the optimal proportion of components in the functional filler based on amorphous silica, specifically white soot 120 and Aerosil 380. This enables us to control the rheological properties of FEP, minimizing the interaction between particles of the active extinguishing agent and enhancing flowability. The mass fraction of the filler needed to achieve a superhydrophobic state of the composition decreases as the specific surface area of the sample increases. This allows for a larger area of particles in the extinguishing agent to be covered with a smaller amount of filler. The presence of Aerosil 380 particles significantly reduces FEP resistance to dynamic flow, ensuring a superhydrophobic state of the composition's surface. These results in decreased moisture absorption and increased flowability of FEP, consequently extending the operational time of fire suppression systems equipped with this newly developed composition. An increase in the amount of the added functional filler above a certain level leads to an increase in the adhesion and moisture absorption of the powder particles, as a result of larger agglomerates of filler, more contacts between them, and a worse distribution over the surface of the ammonium phosphate particles.

Введение

При разработке систем автоматического пожаротушения отдается предпочтение установкам, использующим огнетушащие порошковые составы (ОПС) [1, 2]. В тоже время среди доступных вариантов в России отсутствуют высокоэффективные ОПС, способные ликвидировать возгорания максимальной сложности и обладающие высокими эксплуатационными характеристиками, а именно минимальным влагопоглощением и текучестью [3, 4].

В качестве тушащего компонента ОПС служат полидисперсные смеси неорганических солей, ингибирующие процесс горения продуктами, выделяющимися в результате их термического разложения. Наиболее часто в качестве тушащей основы в соста-

вах применяется аммофос (смесь моноаммонийфосфата и диаммонийфосфата), изолирующий очаг возгорания непроницаемой пленкой полифосфата. С целью снижения адсорбции влаги воздуха в качестве гидрофильных компонентов ОПС применяются различные функциональные наполнители (ФН) на основе гидрофобных материалов – модифицированный аморфный диоксид кремния, тальк, стеараты кальция, магния, алюминия [5, 6]. Помимо этого, ФН снижает силы взаимодействия между частицами компонентов состава, повышая общую текучесть ОПС. Разработка ОПС, демонстрирующего не только высокую эффективность пожаротушения, но и легкотекучие и супергидрофобные свойства требует проведения исследований, направленных на определение доли функционального наполнителя (ФН) в составе

для достижения данных характеристик [7 – 10]. В результате ранее проведенных исследований в качестве материала ФН был выбран аморфный диоксид кремния – белая сажа 120 (БС120), проведено исследование процесса поверхностной модификации БС120 и определено влияние ФН на сопротивление течению ОПС [11, 12].

Целью настоящего исследования является установление возможности регулирования реологических свойств ОПС за счет использования совместно с БС120 диоксида кремния марки аэросил 380 в качестве второго компонента ФН. Исследование позволило установить соотношение долей компонентов ФН, при котором достигаются супергидрофобные и легкотекучие свойства ОПС.

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы ОПС готовились из полидисперсного порошка аммофоса (ГОСТ 18918-85), получаемого в результате дробления его исходных гранул. Для обеспечения заданных нормативно-технической документацией характеристик ОПС (ГОСТ Р 53280.4-2009), в частности по кажущейся плотности, выбрано следующее соотношение фракций частиц аммофоса [11, 12]: менее 50 мкм (d_{cp} – 15 мкм) и 200-315 мкм (d_{cp} – 280 мкм) – 40/60. Отдельные фракции аммофоса были получены на ситах со следующим размером ячеек: 315 мкм, 200 мкм, 50 мкм, и затем высушивались при 70 °С в течение 1 часа.

Для получения ФН использовали аморфный диоксид кремния – белая сажа БС-120 (ГОСТ 18307-78) и Аэросил 380 (Evonik, Германия) – поверхностная модификация частиц которых осуществлялась 5%-ным раствором полиметилгидросилоксана (ПМГС, Alfa Aesar, Германия) в гексане (ГОСТ 4517-2016) с последующей термообработкой при 150 °С в течение 1 ч [11, 12].

Контактный угол воды на поверхности порошковых составов оценивали с помощью лабораторного гониометра DSA100 («KRÜSS», Германия). Анализ поверхности частиц ОПС осуществлялся методом сканирующей электронной микроскопии с использованием прибора FEI Quanta FEG650 (ThermoFisher Scientific, Нидерланды).

С помощью порошкового реометра FT4 Powder Rheometer (Freeman Technology, Великобритания) определяли текучесть образцов ОПС по значениям их когезии, коэффициента функции истечения в консолидированном состоянии и основной и удельной энергии течения в неконсолидированном состоянии [13 – 15]. Анализ результатов сдвигового теста в консолидированном состоянии позволяет определить сопротивление порошка течению за счет межчастичного взаимодействия и качественно характеризовать режим течения, используя значение коэффициента функции истечения (КФИ): $КФИ < 1$ – «нетекучий»; $1 < КФИ < 2$ – «очень когезионный»; $2 < КФИ < 4$ – «когезионный»; $4 < КФИ < 10$ – «легкотекучий»; $КФИ > 10$ – «свободнотекущий». Динамическое течение порошкового состава в неконсолидированном состоянии характеризуется показателями параметров основной и удельной энергий течения, где, в первом случае, лезвие движется через слой образца вниз,

уплотняя порошок и создавая интенсивный режим течения, во втором случае, лезвие движется вверх, разрыхляя порошок.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования [11, 12] свойств течения порошковых составов на основе фракции аммофоса размером менее 50 мкм, содержащих в качестве функционального наполнителя белую сажу, показали, что минимальное содержание наполнителя, обеспечивающее легкотекучие свойства (удельная энергия течения – 5,25 мДж/г, когезия – 0,51 кПа, КФИ – 8,30) составляет 5% масс. (табл. 1).

Исследования порошковых композиций с различным содержанием белой сажи в их составе (рис. 1, 2) показывают, что высокое содержание ФН приводит к ухудшению реологических свойств ОПС как в консолидированном, так и в неконсолидированном состоянии вследствие неравномерного распределения наполнителя по поверхности частиц аммофоса (рис. 3).

Таблица 1 – Изменение реологических параметров огнетушащих порошковых составов при различном содержании наполнителя на основе модифицированной белой сажи

Table 1 – Variation of rheological parameters of fire extinguishing powder compositions at different filler content on the basis of modified white carbon black

Доля белой сажи, % масс.	Удельная энергия течения, мДж/г	Когезия, кПа	КФИ
3	8,40	1,30	3,47
4	7,50	0,98	4,52
5	5,25	0,51	8,30
6	5,63	0,60	7,17
7	6,05	0,59	7,19

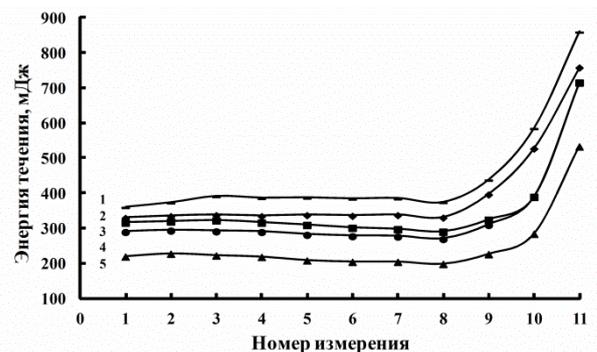


Рис. 1 – Динамическое течение порошковых композиций при скорости движения лезвия: 100 мм/с (1 – 8 измерения); 70 мм/с (9-ое измерение); 40 мм/с (10-ое измерение); с различным содержанием модифицированной белой сажи в составе: 1 – 3% масс.; 2 – 4% масс.; 3 – 7% масс.; 4 – 6% масс.; 5 – 5% масс.

Fig. 1 – Dynamic flow of powder compositions at blade speed: 100 mm/s (1st - 8th measurement); 70 mm/s (9th measurement); 40 mm/s (10th measurement); with different content of modified white carbon black in the composition: 1 - 3 wt. %; 2 - 4 wt. %; 3 - 7 wt. %; 4 - 6 wt. %; 5 - 5 wt. %

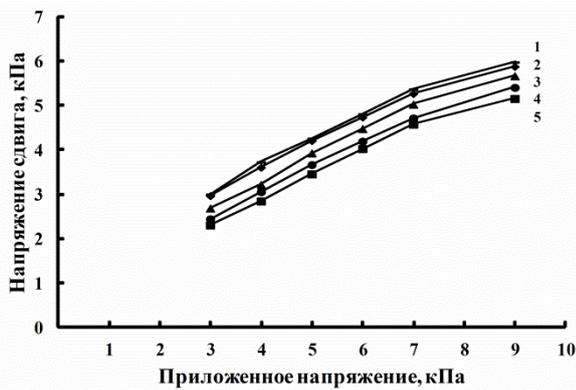


Рис. 2 – Кривые течения порошковых композиций с различным содержанием модифицированной белой сажи: 1 – 3% масс.; 2 – 4% масс.; 3 – 7% масс.; 4 – 6% масс.; 5 – 5% масс.

Fig. 2 – Flow curves of powder compositions with different content of modified white carbon black: 1 - 3 wt. %; 2 - 4 wt. %; 3 - 7 wt. %; 4 - 6 wt. %; 4 - 6 wt. %; 2 - 4 wt. %; 3 - 7 wt. %; 4 - 6 wt. %; 5 - 5% wt

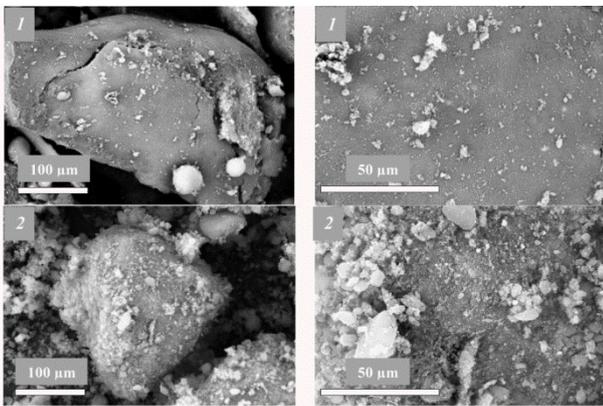


Рис. 3 – Изображения СЭМ поверхности частиц аммофоса в составе порошковых композиций, с содержанием модифицированной белой сажи: 1 – 5% масс., 2 – 7% масс.

Fig. 3 – SEM images of the surface of ammophos particles in powder compositions, with the content of modified white carbon black: 1 - 5 wt%, 2 - 7 wt%

В результате применения в составе ОПС модифицированной белой сажи в количестве до 5% масс. поверхность порошка приобретает супергидрофобные свойства со значением контактного угла воды равным 164,5° (рис. 4). Данная характеристика существенно не изменяется с последующим увеличением доли наполнителя в составе.

Для образца ОПС, тушащий компонент которого представляет двухфракционную смесь частиц аммофоса (размером менее 50 мкм (40%) и 200-315 мкм (60%)), содержащий в составе 5% масс. модифицированной белой сажи, были проведены реологические исследования, позволившие установить оптимальное содержание аэросила 380, при котором наблюдается значительное снижение энергии, затрачиваемой на течение огнетушащего состава в неконсолидированном состоянии. Как видно из представленных зависимостей (рис. 5, табл. 2), введение в состав ФН аэро-

сила 380 в количестве 0,1% позволяет снизить показатели энергии течения ОПС, характеризующие поведение состава в динамическом состоянии при работе систем пожаротушения. С другой стороны, показатели сдвигового теста – когезия и коэффициент функции истечения – постепенно регрессируют с увеличением в составе ФН доли аэросила более 0,1% масс.

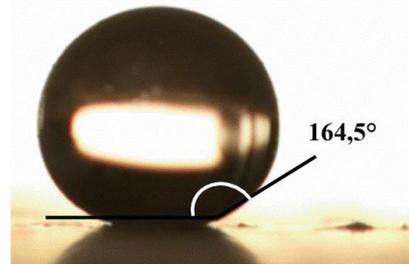


Рис. 4 – Контактный угол воды на поверхности порошкового состава, содержащего 5% масс. модифицированной белой сажи

Fig. 4 – Contact angle of water on the surface of powder formulation containing 5 wt% modified white carbon black

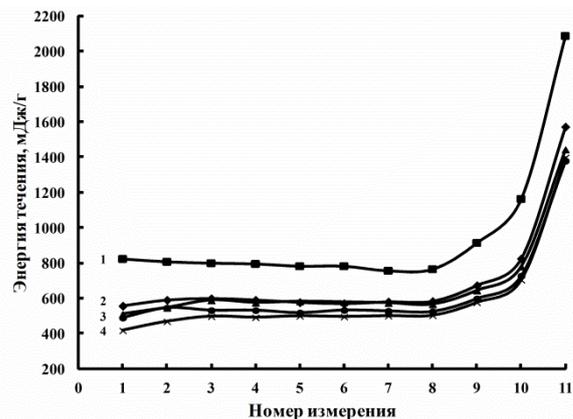


Рис. 5 – Динамическое течение огнетушащих порошковых составов (аммофос + 5% масс. белая сажа) при скорости движения лезвия: 100 мм/с (1 – 8 измерения); 70 мм/с (9-ое измерение); 40 мм/с (10-ое измерение); с различным содержанием аэросила 380: 1 – без добавки; 2 – 0,05% масс.; 3 – 0,5% масс.; 4 – 0,3% масс.; 5 – 0,1% масс.

Fig. 5 – Dynamic flow of extinguishing powder formulations (ammophos + 5% wt. white carbon black) at blade speed: 100 mm/s (1 - 8 measurements); 70 mm/s (9th measurement); 40 mm/s (10th measurement); with different Aerosil 380 content: 1 - without additive; 2 - 0.05% wt; 3 - 0.5% wt.; 4 - 0.3% wt.; 5 - 0.1% wt

В то же время увеличение содержания аэросила до 0,5% масс. (табл. 3) делает невозможным обеспечение необходимых значений кажущейся плотности (уплотненного и неуплотненного) ОПС в соответствии с требованиями НПБ 170-98 (не менее 700 и 1000 кг/м³).

Таблица 2 – Изменение реологических параметров огнетушащих порошковых составов (аммофос + 5% масс. белая сажа) при различной доле модифицированного аэросила в составе функционального наполнителя

Table 2 – Variation of rheological parameters of fire extinguishing powder compositions (ammophos + 5% wt. white soot) at different proportion of modified aerosil in the functional filler composition

Доля аэросила, % масс.	Удельная энергия течения, мДж/г	Когезия, кПа	КФИ
0,00	7,64	0,395	10,2
0,05	6,76	0,469	8,60
0,10	6,35	0,431	9,30
0,30	6,47	0,553	7,35
0,50	6,64	0,587	6,90

Таблица 3 – Влияние содержания модифицированного аэросила в составе функционального наполнителя на значения кажущейся плотности ОПС (аммофос + 5% масс. белая сажа)

Table 3 – Influence of the content of modified aerosil in the composition of the functional filler on the values of apparent density of extinguishing powders (ammophos + 5% wt. white carbon black)

Доля аэросила, % масс.	Кажущаяся плотность ОПС, кг/м ³	
	неуплотненного	уплотненного
0,00	735	1042
0,05	735	1042
0,10	735	1042
0,30	714	1020
0,50	675	980

Например, определено, что для ОПС, содержащего 0,5% масс. аэросила, значения кажущейся плотности составляют 675 и 980 кг/м³, соответственно.

Из результатов исследования сделан вывод о том, что для получения наименьшего сопротивления динамическому течению огнетушащих композиций доля ФН в составе ОПС должна составлять 5,1 % масс., где модифицированного аэросила 380 содержится 0,1% масс., количество модифицированной белой сажи БС-120 составляет 5% масс. от состава ОПС. Использование в составе ФН частиц аэросила 380 значительно снижает сопротивление течению ОПС в неконсолидированном состоянии, что позволяет повысить эффективность автоматических систем пожаротушения за счет увеличения их скорости срабатывания и площади покрытия огнетушащим составом. Кроме того, использование разработанного ОПС для снаряжения ручных и автоматических систем пожаротушения позволит улучшить их эффективность и надежность за счет увеличения скорости срабатывания и предотвращения процесса слеживания в течение всего срока эксплуатации.

Заключение

Проведенные исследования позволили разработать супергидрофобный и легкотекучий ОПС, состоящий из смеси моноаммонийфосфата и диаммонийфосфата (аммофос) и ФН на основе диоксида кремния БС-120 (белая сажа) и аэросила 380.

Определенный состав ФН позволил добиться супергидрофобных свойств поверхности ОПС (со значением контактного угла ~ 165°) и легкотекучего состояния состава (когезия – 0,431 кПа, КФИ – 9,3). Результаты демонстрируют, что наименьшее сопротивление течению ОПС наблюдается при содержании в составе 5% масс. белой сажи и 0,1% масс. аэросила. Данное соотношение компонентов наполнителя позволяет добиться равномерного покрытия частиц аммофоса нанодисперсным диоксидом кремния, максимально эффективно снижающим взаимодействие между компонентами состава и повышающим текучесть ОПС. Присутствие в качестве компонента ФН частиц аэросила позволяет значительно снизить сопротивление огнетушащей композиции в процессе динамического течения (удельная энергия течения – 6,32 мДж/г) при сохранении показателей кажущейся плотности состава в соответствии требованиям нормативных документов.

Кроме того, применение двухкомпонентного ФН в составе ОПС позволило добиться супергидрофобного состояния поверхности состава, что приводит к снижению влагопоглощения и слеживаемости ОПС и, следовательно, увеличению срока безотказного срабатывания ручных и автоматических систем пожаротушения, снаряженных разработанным огнетушащим составом.

Литература

1. X. Wang, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2539 (2023).
2. D. Nolan, *Handbook of fire and explosion protection engineering principles for oil, gas, chemical, and related facilities*. Gulf Professional Publishing, 2019, P. 522.
3. Д.М. Гордиенко, *Пожары и пожарная безопасность в 2017 году*. ВНИИПО, Москва, 2018, 125 с.
4. А.В. Джигрин, Г.А. Поздняков, А.И. Новосельцев, А.П. Корнев, *Безопасность труда в промышленности*. **4**, 22 – 26, (2009).
5. H. Li, J. Hao, Z. Tianwei, Z. Du, *Case Studies in Thermal Engineering*, **41**, 102675 (2023).
6. Z. Lin, T. Zhang, J. Zhang, Z. Chen, Q. Zhang, Y. Yu, Y. Bu, T. Chen, J. Jiang, *J. Loss Prevention in the Process Industries*. **80**, 104886 (2022).
7. A.V. Kunin, S.A. Smirnov, D.N. Lapshin, A.P. Ilin, *Russ J Gen Chem*. **86**, 450–459 (2016).
8. J. Yang, A. Sliva, A. Banerjee, R. N. Dave, R. Pfeffer, *Powder Technology*. **158**, 21– 33 (2005).
9. M. Tanaka, M. Komagata, M. Tsukada, H. Kamiya, *Powder Technology*. 186, 1– 8 (2008).
10. S. Jonat, S. Hasenzahl, A. Gray, P. C. Schmidt, *J. Pharm. Sci.* **93**, 2635 – 2644 (2004).
11. Н. Б. Кондрашова, И. В. Вальцифер, А. Ш. Шамсутдинов, А. С. Старостин, В. А. Вальцифер, *Журнал прикладной химии*. **90**, 10, 1309 – 1314 (2017).
12. Н.Б. Кондрашова, И. В. Вальцифер, А. Ш. Шамсутдинов, А. С. Старостин, В. А. Вальцифер, *Неорганические материалы*. **54**, 10, 1141 – 1146 (2018).
13. R. E. Freeman, J. R. Cooke, L. C. R. Schneider, *Powder Tech.* **190**, 65 – 69 (2009).
14. R. Freeman, *Powder Tech.* **174**, 25 – 33 (2008).

15. M. Leturia, M. Benali, S. Lagarde, I. Ronga, K. Saleh, *Powder Tech.* **253**, 406 – 423 (2014).

References

1. X. Wang, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2539 (2023).
2. D. Nolan, *Handbook of fire and explosion protection engineering principles for oil, gas, chemical, and related facilities*. Gulf Professional Publishing, 2019, P. 522.
3. D.M. Gordienko, *Fires and fire safety in 2017*. VNIPO, Moscow, 2018, 125 p.
4. A.V. Dzhigrin, G.A. Pozdnyakov, A.I. Novoseltsev, A.P. Korenev, *Labour safety in industry*. **4**, 22 - 26, (2009).
5. H. Li, J. Hao, Z. Tianwei, Z. Du, *Case Studies in Thermal Engineering*, **41**, 102675 (2023).
6. Z. Lin, T. Zhang, J. Zhang, Z. Chen, Q. Zhang, Y. Yu, Y. Bu, T. Chen, J. Jiang, *J. Loss Prevention in the Process Industries*. **80**, 104886 (2022).

7. A.V. Kunin, S.A. Smirnov, D.N. Lapshin, A.P. Ilin, *Russ J Gen Chem.* **86**, 450-459 (2016).
8. J. Yang, A. Sliva, A. Banerjee, R. N. Dave, R. Pfeffer, *Powder Technology*. **158**, 21- 33 (2005).
9. M. Tanaka, M. Komagata, M. Tsukada, H. Kamiya, *Powder Technology*. 186, 1- 8 (2008).
10. S. Jonat, S. Hasenzahl, A. Gray, P. C. Schmidt, *J. Pharm. Sci.* **93**, 2635 - 2644 (2004).
11. N. B. Kondrashova, I. V. Val'tsifer, A. Shamsutdninov, A. S. Starostin, V. A. Valtsifer, *Journal of Applied Chemistry*. **90**, 10, 1309 - 1314 (2017).
12. N. B. Kondrashova, I. V. Val'tsifer, A. Shamsutdninov, A. S. Starostin, V. A. Valtsifer, *Inorganic Materials*. **54**, 10, 1141 - 1146 (2018).
13. R. E. Freeman, J. R. Cooke, L. C. R. Schneider, *Powder Tech.* **190**, 65 - 69 (2009).
14. R. Freeman, *Powder Tech.* **174**, 25 - 33 (2008).
15. M. Leturia, M. Benali, S. Lagarde, I. Ronga, K. Saleh, *Powder Tech.* **253**, 406 - 423 (2014).

© **И. В. Вальцифер** – канд. тех. наук, старший научный сотрудник Института технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, Пермь, Россия, valtsifer.i@itcras.ru.

© **I. V. Val'tsifer** – PhD (Technical Sci.), Senior Researcher at the Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences – Branch of the Perm Federal Research Centre, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia, valtsifer.i@itcras.ru.

**А. В. Наумова, М. А. Данилюк, Н. В. Луговкина,
А. Н. Яккола, А. Л. Ишевский, Е. В. Островидова**

НОВЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОРЧИ ЛИПИДОВ РЫБНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ

Ключевые слова: перекисное окисление, липиды, малоновый диальдегид, токсикология, безопасность.

Рыба и рыбные полуфабрикаты занимают значительный объем пищевого рынка. Качество и безопасность данной продукции согласно Международному стандарту ГОСТ 32366-2013 должно контролироваться количественно с помощью идентификации маркеров порчи. Основная проблема холодильного хранения жирной рыбного сырья и продуктов - окисление (прогоркание) липидов. Та же проблема возникает при хранении вяленой рыбы с $A_w \geq 0,72$. Срок годности, в этих случаях, ограничен из-за образования побочных привкусов прогоркания. В работах [1,2,3,4,5], приведены результаты исследований привкусов прогоркания, образующихся при холодильном хранении рыбного сырья. Но проблема образования привкусов прогоркания, при длительном холодильном хранении, наступает значительно позже микробиологической порчи. Прогоркание жиров – наиболее важная для контроля качества стадия, так как дальнейшие процессы приводят к накоплению в жирах короткоцепочечных альдегидов и кетонов. В зависимости от жирности рыбы скорость выделения и накопления таких продуктов разная. Для оценки качества рыбного сырья и продуктов, наиболее часто используется методика определения перекисного числа [1], не позволяющая определить метаболиты, образующиеся в результате перекисного окисления. В настоящей работе приведены разработанная методика определения перекисного числа и результаты исследования токсичных метаболитов перекисного окисления липидов на рыбном сырье различной жирности. Результаты работы позволяют применять данные методы пробоподготовки и идентификации в пищевой промышленности для экспресс-анализа качества и безопасности исследуемого продукта, перед стадией реализации рыбы.

**A.V. Naumova, M. A. Danilyuk, N. V. Lugovkina,
A. N. Iakkola, A. L. Ishevsky, E. V. Ostrovidova**

PRODUCTION OF FOOD FILMS BASED ON NATURAL POLYSACCHARIDES TO INCREASE THE SHELF LIFE OF FISH PRODUCTS

Keywords: peroxidation, lipids, malondialdehyde, toxicology, safety.

Fish and fish semi-finished products occupy a significant volume of the food market. The quality and safety of these products, according to the International Standard GOST 32366-2013, must be controlled quantitatively by identifying spoilage markers. The main problem with refrigerated storage of oily fish raw materials and products is the oxidation (rancidity) of lipids. The same problem arises when storing dried fish with $A_w \geq 0.72$. The shelf life, in these cases, is limited due to the formation of rancidity side flavors. In works [1,2,3,4,5,6,7], the results of studies of rancidity flavors formed during refrigerated storage of fish raw materials are presented. But the problem of the formation of rancid tastes during long-term refrigerated storage occurs much later than microbiological spoilage. Rancidity of fats is the most important stage for quality control, since further processes lead to the accumulation of short-chain aldehydes and ketones in fats. Depending on the fat content of the fish, the rate of release and accumulation of such products is different. To assess the quality of fish raw materials and products, the most commonly used method is to determine the peroxide value [1], which does not allow the determination of metabolites formed as a result of peroxidation. This work presents the developed method for determining the peroxide value and the results of studying toxic metabolites of lipid peroxidation on fish raw materials of various fat contents. The results of the work make it possible to use these methods of sample preparation and identification in the food industry for express analysis of the quality and safety of the product under study, before the stage of fish sales.

Введение

В ежедневном рационе питания человека липиды занимают около 30 % от общего количества калорий в ежедневном рационе (углеводы – 60 %, белки – 10 %). При общей калорийности рациона 2000-3000 ккал это соответствует 70-100 граммам жиров в сутки [6,7].

ПНЖК, незаменимый нутриент пищи, не синтезируемый организмом и содержащийся в растительном и животном сырье, являющимися источниками $\omega 6$ (линолевой) и $\omega 3$ (линоленовой) кислот, образующих в организме эйкозапентаеновую и докозагексаеновую кислоты.

Липиды – представляют собой сочетание различных по составу ацилглицеринов, содержащих в

качестве сопутствующих веществ другие липиды и вещества нелипидного характера. Ацилглицерины— самая большая группа липидов, находятся в клетках живых организмов и в некоторых их жидкостях. Ацилглицерины физиологически самые важные вещества, наиболее важные те, которые содержат в своем составе линолевою, линоленовую, арахидоновую жирные кислоты.

Жиры, извлеченные из доброкачественного сырья с соблюдением норм технологического процесса, имеют свойственные органолептические характеристики, которые при продолжительном хранении могут быть подвержены структурным изменениям. Подобные изменения обусловлены образованием в жирах из их ацилглицеринов новых специфических веществ.

В настоящее время установлено, что процессы, протекающие в метаболизирующих клетках, протекают с участием свободных радикалов. К таким процессам относятся, прежде всего, процессы окисления липидов, так как они – субстраты, наиболее благоприятные для развития цепных процессов.

Окисление липидов в жидкой фазе – сложный цепной процесс, который характеризуется выраженным разветвлением и состоит из нескольких элементарных реакций: стадии зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепи.

Перекисное окисление липидов

Механизм окисления липидов является радикальным, при котором, под действием свободных радикалов, образуются малондиальдегид и 4- гидроксинonenал [7,8,9,10,11,12,13].

Кроме того, перекисное окисление приводит к поликонденсации и полимеризации липидов, и образованию вторичных карбонильных продуктов, малонового диальдегида и диеновых конъюгатов, которые используются как маркеры перекисной порчи липидов [14,15,16]. Нестабильные диеновые гидропероксиды, как первичные продукты перекисного окисления липидов, претерпевают вторичные изменения, образуя эпоксиды карбонильных соединений и спиртов [17,18,19,20]. Окисление жирных кислот проходит многостадийно.

Качественный и количественный состав липидов мышечных тканей, зависит от вида рыбного сырья. В маложирном сырье (треске, пикше и сайде) липидная компонента составляет менее 2%, а в жирном (сельдь, скумбрия, лососевые садкового разведения) увеличивается от 8 до 20 % [21,22,23,24,25]. Содержание липидов до 5% разграничивает маложирную (постную) и рыбу средней жирности. Помимо видовой вариативности содержание липидов может изменяться в зависимости от пола, состава кормов, сезонных колебаний и типа мышечной ткани.

Подверженность к прогорканию жирной рыбы связана с повышенным содержанием ПНЖК в липидном составе, в том числе и важных в пищевом рационе омега-3 жирных кислот (эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислот). Проведенный масс-спектрометрический анализ подтвердил, что видовой жирнокислотный состав различен, и зависит от вышеупомянутых факторов.

В реакциях окисления мышечных тканей участвуют две группы липидов [26,27,28,29,30]:

1. Резервные триацилглицерины (ТАГ), составляющие большую часть липидов в жирной рыбе и образующие фракцию, которая обуславливает изменчивость содержания жира;

2. Фосфолипиды, содержащиеся в клеточных мембранах.

На долю липидов приходится примерно 1 % общей массы мяса рыбы. Несмотря на их присутствие в значительно меньших количествах, фосфолипиды мембранного слоя обеспечивают

большую площадь поверхности для реакций окисления по сравнению с ТАГ. Количество фосфолипидного субстрата, доступного для окисления катализаторами, пропорционально площади поверхности, обращенной к водной фазе.

Участие мембран, как основного субстрата процесса окисления липидов, объясняет защиту продукта при хранении, внесением токоферола, который защищает мембраны при окислении. Структура молекулы токоферола, как жир -нокислотного оксиданта, позволяет ему своим С13 – звеном закрепиться в гидрофобной части мембранного слоя, а хроманольное кольцо располагается на поверхности раздела мембраны и воды, отвечающего за ее антиоксидантные свойства. Перекисное окисление липидов (ПОЛ) — это физиологический процесс, постоянно протекающий в живых клетках.

Реакции окисления липидов

В результате окисления, ухудшается качество липидов, во время переработки и хранения сырья и продукции.

От температуры, наличия кислорода, света, воды, длительности нагрева, а также от присутствия веществ, катализирующих или ингибирующих окисление жир, зависит преобладание гидролитических или окислительных процессов, в конечном итоге, определяет качество жира, поэтому, способ тепловой обработки, определяет степень и характер изменений жиросодержащего сырья и продуктов. Невысокие температуры термообработки характеризуются протеканием гидролитических процессов.

Окислительные изменения в жирах, как качественный и количественный показатель, характеризует перекисное число, определяющее наличия перекисей и гидроперекисей, как первичных продуктов окисления.

β-окисление

Одной из немногих возможных реакций, которым может подвергаться образовавшееся насыщенное соединение, является нуклеофильное присоединение по β-положению.

Разрушением каротиноидов и токоферолов, до начала окислительных изменений, приводит к обесцвечиванию или изменению спектра поглощения жира, а окисление жиров определяет полную потерю их естественного цвета, собственного вкуса и запаха, теряется биологическая ценность.

Предотвращение окислительных процессов [31,32,33,34,35,36]

Окислительные процессы в жирах возможно предотвратить при:

1. Хранении продуктов с повышенной липидной ценностью в плотно закрытых ёмкостях.

2. Исключении содержания в жирах металлов и их соединений, способных накапливаться в жировых клетках и делающих непригодным для пищевых целей рыбное сырье.

Окисление важных биологических компонентов в живом организме может замедляться путем поступления антиоксидантов с пищей и их последующей регенерации. После гибели защитные системы организма истощаются и не способны регенерировать вещества, проявляющие антиокислительное действие. В ходе проведения настоящего исследования установлены ПДК токсичных веществ микробиологического и химического характера, что позволит в дальнейшем проводить исследования для улучшения качества и увеличения сроков хранения рыбных продуктов. Скорость окисления зависит от температур и глубины окисления, полярности и гидрофобности среды окисления, степени насыщенности субстрата, ряда структурных факторов. Антиоксиданты – вещества, которые тормозят общую скорость окисления, при введении их в систему в количестве $10^{-3} - 10^{-5}$ М/л. Концентрационный диапазон действия антиоксидантов – важное условие, которое определяет цепной характер процесса окисления.

Материалы и методы проведения эксперимента

Использован метод, основанный на реакции взаимодействия продуктов окисления липидов (перекисей и гидроперекисей), содержащихся в испытуемом продукте, с йодистым калием в растворе уксусной кислоты и хлористого метилена и последующем количественном определении выделившегося йода раствором тиосульфата натрия титриметрическим методом.

Проведение испытаний

Для контроля качества и безопасности продукта очень важно выбрать правильный метод, который позволит контролировать содержание метаболитов и токсикантов в реализуемом продукте. Для исследования были взяты хек без головы мороженый ТУ 9261-002-51561792-2005 и сельдь с головой мороженая ТУ 10.20.13-002-51561792-2018 [3]. Целью настоящего исследования была разработка методики пробоподготовки для оценки первичных продуктов перекисного окисления на куске рыбы.

Для проведения исследования в колбу на 100 мл помещается навеска рыбы 5 грамм (точная навеска). Добавляем 30 мл диэтилового эфира, закрываем пробкой, помещаем в ультразвуковую баню на 15 минут при комнатной температуре. Затем фильтруем через бумажный фильтр во взвешенную ранее колбу вместимостью 250 мл, осадок промываем 10 мл диэтилового эфира, затем фильтруем в ту же колбу. Эфир упариваем досуха на водяной бане. После чего колбу взвешиваем, чтобы определить массу выделившегося жира. Делаем II второй опыт для сравнения [37,38,39,40,41].

Затем добавляем 10 мл хлористого метилена, 15 мл уксусной кислоты и 1 мл KI, колбу закрывают, содержимое перемешиваем в течение 1 минуты и оставляем на 10 минут в темном месте при комнатной температуре. Затем добавляем 75 мл

воды, тщательно перемешиваем и добавляем раствор крахмала 1-2 мл, до появления слабой однородной окраски фиолетово-синего цвета. Выделившейся йод титруем раствором тиосульфата натрия до появления молочно-белой окраски, проверяем устойчивость в течение 5 секунд [42,43,44,45,46,47].

Начальная стадия процесса окисления липидов вычисляется по формуле:

$$x = \frac{(V \times V_1) \times K \times 0.00127 \times 100}{m}$$

где V – объем 0,01 н раствора гипосульфита, израсходованный на титрование при проведении основного опыта с навеской жира, мл; V1 – объем 0,01 н раствора гипосульфита, израсходованный на титрование при проведении контрольного опыта (без жира), мл; m – масса навески испытуемого жира, г; K – коэффициент поправки к раствору гипосульфита для пересчета на 0,01 н раствор; 0,00127 – количество граммов йода, эквивалентное 1 мл 0,01 н раствора гипосульфита. m – навеска испытуемого жира, г.

Также рассчитываем % жира в исследуемой пробе и результаты.

Обсуждение результатов

Таблица 1– Значения перекисного числа и массы жира в рыбном сырье

Table 1 – Peroxide value and fat mass in fish raw materials

№п/п	Исследуемая рыба	Значение перекисного числа	Масса жира, %
1	Хек	0,059	0,12
2	Хек	0,32	0,04
3	Сельдь	16,35	8,06
4	Сельдь	19,80	10,53

Для замедления кинетики процессов порчи рыбы были применены 4 вида биоразлагаемых покрытий на основе поливинилового спирта и каррагина с добавлением антиокислителя токоферола и консервантов сорбата калия и аскорбата калия. Образцы покрытий приведены в табл. 2.

На рисунке 2 и 3 приведен внешний вид образца пленки под микроскопом, а также приготовленные образцы полимерных пленок.

Результаты по исследованию перекисного числа во времени на хеке и сельди с применением образцов покрытий и без них приведены ниже на рисунках 5, 6, 7.

В ходе исследования по определению перекисного числа, показано, что критическое значение перекисного числа без покрытия выявлено на 7 сутки в хеке, на 5 в сельди, наилучшими свойствами по улучшению данного показателя на обеих видах рыб обладает образец 4 пвс + каррагинан + токоферол, процессы перекисного окисления замедляются в 2 раза.

Таблица 2 – Исследуемые образцы биоразлагаемых покрытий

Table 2 – Examined samples of biodegradable coatings

№	Состав образцов биоразлагаемых покрытий	Содержание компонентов в покрытии, %
Образец 1	Поливиниловый спирт + каррагинан	ПВС от 1 до 10
		Каррагинан 0,35 до 10
		Вода 80-90
Образец 2	Поливиниловый спирт+ каррагинан + сорбат калия	ПВС от 1 до 10
		Каррагинан 0,35 до 10
		Сорбат калия от 0,5 до 6
Образец 3	Поливиниловый спирт+ каррагинан + аскорбат калия	ПВС от 1 до 10
		Каррагинан 0,35 до 10
		Аскорбат калия от 0,5 до 6
Образец 4	Поливиниловый спирт + каррагинан + токоферол	ПВС от 1 до 10
		Каррагинан 0,35 до 10
		Токоферол от 0,5 до 6
		Вода 80-90

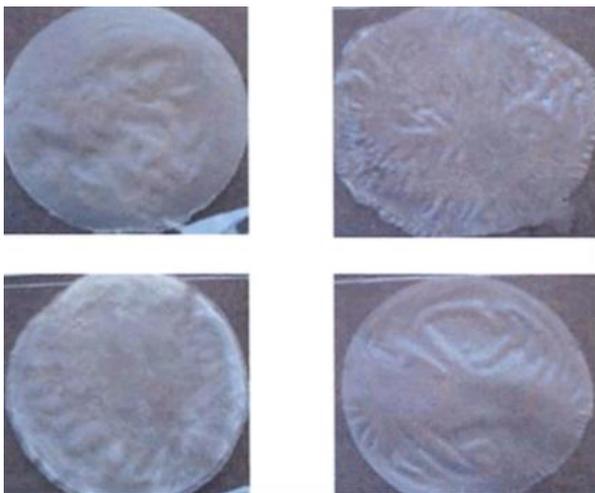


Рис. 1– Внешний вид образцов биоразлагаемых покрытий на основе поливинилового спирта и каррагинана

Fig. 1- Appearance of samples of biodegradable coatings based on polyvinyl alcohol and carrageenan



Рис. 2 – Вид образцов биоразлагаемых покрытий под микроскопом (x100)

Fig. 2 – Microscopic view of biodegradable coating samples (x100)

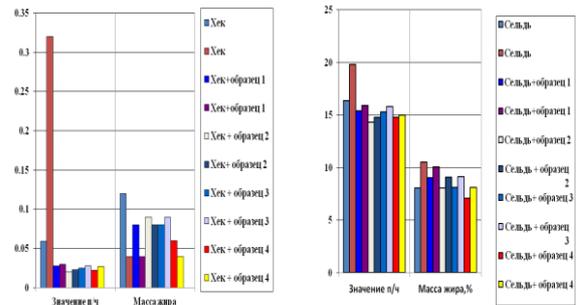


Рис. 3 – Значения перекисного числа на 0 сутки хранения

Fig. 3 – Peroxide value at 0 days of storage

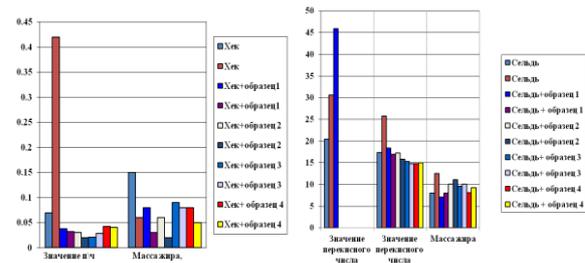


Рис. 4 – Значения перекисного числа на 9 сутки хранения

Fig. 4 – Peroxide value on the 9th day of storage

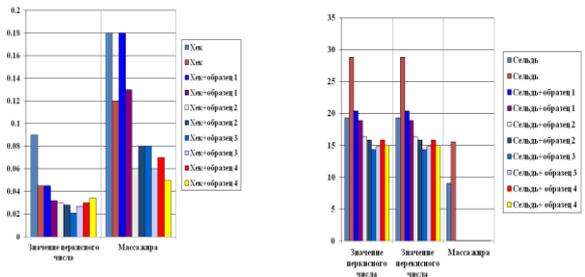


Рис. 5 – Значения перекисного числа на 21 сутки хранения

Fig. 5 – Peroxide value after 21 days of storage

По выше описанным методикам было исследовано влияние на перекисное число нанесенных на рыбу биоразлагаемых полимерных покрытий на основе поливинилового спирта и каррагинана с добавлением консервантов и антиокислителя-токоферола, разрешенных к применению в пищевой промышленности.

Выводы

В ходе проведенного исследования разработана новая методика пробоподготовки для определения токсичных продуктов перекисного окисления липидов в хеке и сельди. Получены данные перекисного и кислотного чисел, получены данные по процентному содержанию жира на рыбах различной жирности. Также проведено исследование на количественное содержание тяжелых металлов, а именно ртути, для получения данных о безопасности исследуемого сырья. Проведенное микробиологическое исследование позволит в дальнейшем подобрать безопасный

состав на основе природных и синтетических полимеров для увеличения сроков хранения рыбы и их показателей безопасности (или токсикологических параметров, так как наличие тяжелых металлов влияет на процессы перекисного окисления липидов в рыбе.

Литература

1. А. Чиркин, Е. Данченко, *Биологическая химия*. Litres, 2021. 433 с.
2. Л.И. Перова, Б.Н. Семёнов, А.Б. Одинцов, В. Т. Смирнов, *Методические указания по изучению химического состава и технологических свойств объектов промысла в экспедиционных условиях*. Калининград: АтлантНИРО, 1983. 76 с.
3. Б.Н. Семёнов, *Технология производства продуктов из водного сырья: метод. пособие к лаб. раб. по определению модифицированными способами перекисного числа для студ. вузов спец. 27.09–Технология рыбных продуктов*. ФГОУ ВПО «КГТУ», Калининград, 1992. 21 с.
4. О.Н. Анохина, В сб. *Проблемы и пути рациональной переработки сырья агропромышленного комплекса*. ФГОУ ВПО «КГТУ», Калининград, 2007. С. 46-55.
5. О. Н. Анохина, Б.Н. Семенов, Е.Т. Мартынова В сб. *Пути повышения качества и безопасности рыбных продуктов*. АтлантНИРО, Калининград, 2002. С. 69-81.
6. О.Н. Доровских, М. Зангала, Б.Н. Семенов, *Вестник международной академии холода*, СПб, 1999. С. 44-47.
7. О.Н. Анохина, Б.Н. Семенов, А.Б. Одинцов, В сб. *Проблемы пищевой инженерии и ресурсосбережения в современных условиях*. под ред. проф. АГ Сабурова, 2004.115 с.
8. Б.Н. Семенов, О.Н. Маркова, *Вестник международной академии холода*, СПб, **3**, 1, 44-47(2003).
9. О.Н. Маркова, О.П. Чернега, Б.Н. Семёнов, *Вестник Мурманского государственного технического университета*, **6**, 1, 53-57 (2003).
10. О.Н. Маркова, О.П. Чернега, О.Н. Анохина, Б.Н. Семенов, *Вестник международной академии холода*, **4**, 1, 30-33 (2004).
11. О.Н. Маркова, О.П. Чернега, Б.Н. Семёнов, *Вестник Мурманского государственного технического университета*, **6**, 1, 53-57 (2003).
12. О.Б. Полосьянц, Л.А. Алексанян, *Рус. мед. журн.*, **13**, 11, 780-784 (2005).
13. А.И. Арчаков, *Микросомальное окисление*. Москва, Наука, 1975. 327 с.
14. В.В. Бекезин, О.М. Коваленко, Л.В. Козлова, И.С. Козлова, В.А. Милягин, С.Д. Леонов, Г.Н. Федоров, О.В. Пересецкая, *Конференция, посвященная 25-летию факультета повышения квалификации профессиональной переподготовки специалистов СГМА* (Смоленск, Россия, 2009). Тезисы. Смоленск, 2009. С. 35–48.
15. А.Ш. Бышевский, О.А. Терсенов, *Биохимия для врача*. Екатеринбург, Уральский рабочий, 1994. 378 с.
16. Ю.А. Владимиров, *Соросовский образовательный журнал*, **6**, 9, 2–9 (2000).
17. М.А. Даренская, Л.И. Колесникова, Т.П. Бардымова, В.А. Петрова, М.И. Долгих, С.В. Тюменцева, Л.В. Натяганова, *Acta Biomedica Scientifica*, **1**, 119-122 (2006).
18. Н.К. Зенков, В.З. Ланкин, Е.Б. Меньщикова, *Окислительный стресс. Биохимические и патофизиологические аспекты*. Москва, МАИК "Наука/Интерпериодика", 2001. 343 с.
19. В.А. Щербак, *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, **8**, 63–65 (2016).
20. G. W. Burton, K. Ingold, *Science*, **224**, 4649, 569-573 (1984) DOI: 10.1126/science.6710156.
21. B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge, *Lancet*, **323**, 8391, 1396-1398 (1984) DOI: 10.1016/S0140-6736(84)91886-5.
22. L.I. Kolesnikova, I.M. Madaeva, N.V. Semenova, B.Y. Vlasov, L.A. Grebenkina, M.A. Darenskaya, M.I. Dolgikh, *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, **154**, 6, 731-733 (2013) DOI: 10.1007/s10517-013-2041-4.
23. X.F. Wei, Q.G. Zhou, F.F. Hou, B.Y. Liu, M. Liang, *American Journal of Physiology-Renal Physiology*, **296**, 2, 427-437. (2009) DOI: 10.1152/ajprenal.90536.2008.
24. L.L. Zhou, F.F. Hou, G.B. Wang, F. Yang, D. Xie, Y.P. Wang, J.W. Tian, *Kidney international*, **76**, 11, 1148-1160 (2009) DOI: 10.1038/ki.2009.322.
25. V. Paschalis, A.A. Theodorou, A. Kyparos, K. Diplá, A. Zafeiridis, G. Panayiotou, M.G. Nikolaidis, *European journal of nutrition*, **55**, 45-53 (2016) DOI: 10.1007/s00394-014-0821-x.
26. Ю.А. Владимиров, *Биохимия*, **69**, 1, 5-7 (2004) EDN: OQWZDJ.
27. Ю.А. Владимиров, *Соросовский образовательный журнал*, **6**, 12, 13-19 (2000) EDN: SKEESF.
28. В.В. Ляхович, В. А. Вавилин, Н.К. Зенков, Е.Б. Меньщикова, *Биохимия*, **71**, 9, 1183-1198 (2006) EDN: HVAEEEX.
29. В.А. Костюк, А.И. Потапович, *Биорадикалы и биоантиоксиданты*. Минск, Издательский центр БГУ, 2004. 179 с.
30. Н.М. Титова, Т.Н. Замай, Т.Н. Субботина, А.А. Савченко, (2009). *Оценка структурно-функционального состояния клетки: метод. указания к практическим занятиям*. Красноярск, Информационно-полиграфический комплекс [ИПК] СФУ, 2009. 60 с.
31. А. Уайт, Ф. Хендлер, Э. Смит, Р. Хилл, И. Леман, *Основы биохимии: в 3 томах*. Москва, Мир, 1981. **2**, 617 с.
32. А.М. Месова, *Вестник Казахского национального медицинского университета*, **4**, 309-313 (2016).
33. Р.Г. Алборов, Е.В. Зернюк, Г.А. Ващенко, *Заметки ученого*, **8**, 117-120 (2021) EDN: XIGIPP.
34. Y.P. Orlov, S.V. Sviridov, E.N. Kakulya, *Clinical nutrition and metabolism*, **2**, 2, 66-79 (2021) DOI: 10.17816/clinutr88951.
35. Л.Н. Шишкина, М.В. Козлов, Л.И. Мазалецкая, А.Ю. Повх, В.О. Швыдкий, Н.И. Шелудченко, *Химическая физика*, **39**, 6, 52-58 (2020) EDN: ODZEJL.
36. G. Minotti, S.D. Aust, *Journal of Biological Chemistry*, **262**, 3, 1098-1104 (1987) DOI:10.1016/S0021-9258(19)75755-X.
37. S. K. Nelson, J. M. McCord, *Oxyradicals in Medical Biology*. Elsevier, 1998, P. 157-188.
38. M. Negri, P. Bellavite, C. Lauciello, P. Guzzo, M. Zatti, *Clinica chimica acta*, **199**, 3, 305-310 (1991) DOI: 10.1016/0009-8981(91)90124-U.
39. H. Rauchova, M. Vokurkova, J. Koudelova, *Physiological Research*, **61**, 1, 89-101 (2012) DOI: 10.33549/physiolres.932374.
40. G.A. Salvador, *Biofactors*, **36**, 2, 103–110 (2010). DOI: 10.1002/biof.80.
41. N. Soh, *Analytical and bioanalytical chemistry*, **386**, 532-543 (2006) DOI: 10.1007/s00216-006-0366-9.

42. C.M. Spickett, I. Wiswedel, W. Siems, K. Zarkovic, N. Zarkovic, *Free radical research*, **44**, 10, 1172-1202 (2010) DOI: 10.3109/10715762.2010.498476.
43. T.C. Squier, *Experimental gerontology*, **36**, 9, 1539-1550 (2001) DOI: 10.1016/S0531-5565(01)00139-5.
44. M.M. Tarpey, I. Fridovich, *Circulation research*, **89**, 3, 224-236 (2001) DOI: 10.1161/hh1501.094365.
45. Y. Wang, V. Hodgkinson, S. Zhu, G. Weisman, A., M.J. Petris, *Advances in nutrition*, **2**, 2, 129-137 (2011) DOI: 10.3945/an.110.000273.
46. B.P. Yu, *Physiological Reviews*, **75**, 1, 236-236 (1995) DOI: 10.1152/physrev.1995.75.1.236-r.
47. M. Dizdaroğlu, P. Jaruga, *Free radical research*, **46**, 4, 382-419 (2012) DOI:10.3109/10715762.2011.653969.
48. N.K. Zenkov, V.Z. Lankin, E.B. Menshchikova, *Oxidative stress. Biochemical and pathophysiological aspects*. Moscow, MAIC 'Nauka/Interperiodica', 2001. 343 p.
49. V.A. Scherbak, *International journal of applied and fundamental research*, **8**, 63-65 (2016).
50. G. W. Burton, K. Ingold, *Science*, **224**, 4649, 569-573 (1984) DOI: 10.1126/science.6710156.
51. B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge, *Lancet*, **323**, 8391, 1396-1398 (1984) DOI: 10.1016/S0140-6736(84)91886-5.
52. L.I. Kolesnikova, I.M. Madaeva, N.V. Semenova, B.Y. Vlasov, L.A. Grebenkina, M.A. Darenskaya, M.I. Dolgikh, *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, **154**, 6, 731-733 (2013) DOI: 10.1007/s10517-013-2041-4.
53. X.F. Wei, Q.G. Zhou, F.F. Hou, B.Y. Liu, M. Liang, *American Journal of Physiology-Renal Physiology*, **296**, 2, 427-437. (2009) DOI: 10.1152/ajprenal.90536.2008.
54. L.L. Zhou, F.F. Hou, G.B. Wang, F. Yang, D. Xie, Y.P. Wang, J.W. Tian, *Kidney international*, **76**, 11, 1148-1160 (2009) DOI: 10.1038/ki.2009.322.
55. V. Paschalis, A.A. Theodorou, A. Kyparos, K. Dipla, A. Zafeiridis, G. Panayiotou, M.G. Nikolaidis, *European journal of nutrition*, **55**, 45-53 (2016) DOI: 10.1007/s00394-014-0821-x.
56. Y.A. Vladimirov, *Biochemistry*, **69**, 1, 5-7 (2004) EDN: OQWZDJ.
57. Y.A. Vladimirov, *Soros Educational Journal*, **6**, 12, 13-19 (2000) EDN: SKEESF.
58. V.V. Lyakhovich, V. A. Vavilin, N. K. Zenkov, E. B. Menshchikova, *Biochemistry*, **71**, 9, 1183-1198 (2006) EDN: HVAEEX.
59. V.A. Kostyuk, A.I. Potapovich, *Bioradicals and bioantioxidants*. Minsk, BSU Publishing Centre, 2004. 179 p.
60. N.M. Titova, T.N. Zamai, T.N. Subbotina, A.A. Savchenko, (2009). *Estimation of the structural and functional state of the cell: methodical instructions for practical classes*. Krasnoyarsk, Information-polygraphic complex [IPK] SFU, 2009. 60 p.
61. A. White, F. Hendler, E. Smith, R. Hill, I. Lehman, *Fundamentals of Biochemistry: in 3 volumes*. Moscow, Mir, 1981. **2**, 617 p.
62. A.M. Mesova, *Bulletin of the Kazakh National Medical University*, **4**, 309-313 (2016).
63. R.G. Alborov, E.V. Zernyuk, G.A. Vashchenko, *Notes of a Scientist*, **8**, 117-120 (2021) EDN: XIGIPP.
64. Y.P. Orlov, S.V. Sviridov, E.N. Kakulya, *Clinical nutrition and metabolism*, **2**, 2, 66-79 (2021) DOI:10.17816/clinutr88951.
65. L.N. Shishkina, M.V. Kozlov, L.I. Mazaletskaya, A.Yu. Povkh, V.O. Shvydkiy, N.I. Sheludchenko, *Chemical Physics*, **39**, 6, 52-58 (2020) EDN: ODZEJI.
66. G. Minotti, S.D. Aust, *Journal of Biological Chemistry*, **262**, 3, 1098-1104 (1987) DOI:10.1016/S0021-9258(19)75755-X.
67. S. K. Nelson, J. M. McCord, *Oxyradicals in Medical Biology*. Elsevier, 1998, P. 157-188.
68. M. Negri, P. Bellavite, C. Lauciello, P. Guzzo, M. Zatti, *Clinica chimica acta*, **199**, 3, 305-310 (1991) DOI: 10.1016/0009-8981(91)90124-U.
69. H. Rauchova, M. Vokurkova, J. Koudelova, *Physiological Research*, **61**, 1, 89-101 (2012) DOI: 10.33549/physiolres.932374.
70. G.A. Salvador, *Biofactors*, **36**, 2, 103-110 (2010). DOI: 10.1002/biof.80.
71. N. Soh, *Analytical and bioanalytical chemistry*, **386**, 532-543 (2006) DOI: 10.1007/s00216-006-0366-9.

References

1. A. Chirkin, E. Danchenko, *Biological chemistry*. Litres, 2021. 433 p.
2. L.I. Perova, B.N. Semyonov, A.B. Odintsov, V.T. Smirnov, *Methodical instructions for the study of technological composition and technological properties of fishery objects in expeditionary conditions*. Kaliningrad: AtlantNIRO, 1983. 76 p.
3. B.N. Semenov, *Technology of production of products from aquatic raw materials: method. manual to lab. work. on determination by modified methods of peroxide number for students of universities speciality 27.09-Technology of fish products*. FGOU VPO 'KSTU', Kaliningrad, 1992. 21 p.
4. O.N. Anokhina, V sb. *Problems and ways of rational processing of raw materials of agroindustrial complex*. FGOU VPO 'KSTU', Kaliningrad, 2007. P. 46-55.
5. Anokhina O.N., Semyonov B.N., Martynova E.T. V sb. *Ways to improve the quality and safety of fish products*. AtlantNIRO, Kaliningrad, 2002. P. 69-81.
6. O.N. Dorovskikh, M. Zangala, B.N. Semenov, *Bulletin of the International Academy of Cold*, St. Petersburg, 1999. P. 44-47.
7. O.N. Anokhina, B.N. Semyonov, A.B. Odintsov, In V sb. *Problems of Food Engineering and Resource Saving in Modern Conditions*. ed. by Prof. AG Saburov, 2004. 115 p.
8. B.N. Semenov, O.N. Markova, *Bulletin of the International Academy of Cold*, St. Petersburg, **3**, 1, 44-47 (2003).
9. O.N. Markova, O.P. Chernega, B.N. Semenov, *Bulletin of Murmansk State Technical University*, **6**, 1, 53-57 (2003).
10. O.N. Markova, O.P. Chernega, O.N. Anokhina, B.N. Semyonov, *Bulletin of the International Academy of Cold*, **4**, 1, 30-33 (2004).
11. O.N. Markova, O.P. Chernega, B.N. Semenov, *Bulletin of Murmansk State Technical University*, **6**, 1, 53-57 (2003).
12. O.B. Polosyants, L.A. Aleksanyan, *Rus. med. zhurn*, **13**, 11, 780-784 (2005).
13. A.I. Archakov, *Microsomal oxidation*. Moscow, Nauka, 1975. 327 p.
14. V.V. Bekezin, O.M. Kovalenko, L.V. Kozlova, I.S. Kozlova, V.A. Milyagin, S.D. Leonov, G.N. Fedorov, O.V. Peresetskaya, *Conference dedicated to the 25th Anniversary of the Faculty of Advanced Training of Professional Retraining of Specialists of SGMA (Smolensk, Russia, 2009)*. Theses. Smolensk, 2009. P. 35-48.
15. A.Sh. Byshevsky, O.A. Tersenov, *Biochemistry for the doctor*. Ekaterinburg, Uralsky Rabochiy, 1994. 378 c.
16. Y.A. Vladimirov, *Soros Educational Journal*, **6**, 9, 2-9 (2000).
17. M.A. Darenskaya, L.I. Kolesnikova, T.P. Bardymova, V.A. Petrova, M.I. Dolgikh, S.V. Tyumentseva, L.V. Natyaganova, *Acta Biomedica Scientifica*, **1**, 119-122 (2006).

42. C.M. Spickett, I. Wiswedel, W. Siems, K. Zarkovic, N. Zarkovic, *Free radical research*, **44**, 10, 1172-1202 (2010) DOI: 10.3109/10715762.2010.498476.
43. T.C. Squier, *Experimental gerontology*, **36**, 9, 1539-1550 (2001) DOI: 10.1016/S0531-5565(01)00139-5.
44. M.M. Tarpey, I. Fridovich, *Circulation research*, **89**, 3, 224-236 (2001) DOI: 10.1161/hh1501.094365.
45. Y. Wang, V. Hodgkinson, S. Zhu, G. Weisman, A., M.J.. Petris, *Advances in nutrition*, 2, 2, 129-137 (2011) DOI: 10.3945/an.110.000273.
46. B.P. Yu, *Physiological Reviews*, **75**, 1, 236-236 (1995) DOI: 10.1152/physrev.1995.75.1.236-r.
47. M. Dizdaroglu, P. Jaruga, *Free radical research*, **46**, 4, 382-419 (2012) DOI:10.3109/10715762.2011.653969.

© **А. В. Наумова** – аспирант, Университет ИТМО, инженер-химик лаборатории Токсикологической химии органических соединений (ТХОС), НКЦТ им.С.Н.Голикова, Санкт-Петербург, Россия, 89818773842@mail.ru; **М. А. Данилюк** – аспирант, Университет ИТМО, madaniliuk@itmo.ru; **Н. В. Луговкина** – научный сотрудник лаборатории ТХОС, НКЦТ им.С.Н.Голикова; **А. Н. Яккола** – к.т.н., преподаватель 15-й кафедры Военно-космической академии имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, Россия, shokoladnitsa@list.ru; **А. Л. Ишевский** – д-р техн. наук, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, ishev.53@mail.ru; **Е. В. Островидова** – младший научный сотрудник лаборатории Испытательная лаборатория Аналитической Экоотоксикологии, НКЦТ им. С.Н.Голикова, Санкт-Петербург, Россия, yekaterina.ostrov@yandex.ru.

© **A. V. Naumova** – PhD-student, ITMO University, Chemical Engineer, Laboratory of Toxicological Chemistry of Organic Compounds (TCOC), S.N. Golikov Federal State Budgetary Research Center, St. Petersburg, Russia, 89818773842@mail.ru; **N. V. Lugovkina** – Researcher at the TCOC Laboratory of the S.N.Golikov Federal State Budgetary Scientific Research Center; **A. N. Iakkola** – PhD (Technical Sci.), Teacher of the 15th department of the A.F. Mozhaysky of the Military Space Academy, St. Petersburg, Russia, shokoladnitsa@list.ru; **M. A. Danilyuk** – PhD-student, ITMO University, madaniliuk@itmo.ru; **A. L. Ishevsky** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, ITMO University, St. Petersburg, Russia, ishev.53@mail.ru; **E. V. Ostrovidova** – Junior Researcher of the Testing Laboratory of Analytical Ecotoxicology, S.N. Golikov Federal State Budgetary Research Center, yekaterina.ostrov@yandex.ru.

ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ

УДК 004.942

DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_11_188

**А. С. Катасёв, Д. В. Катасёва, Д. З. Валиева,
Г. Л. Дегтярев**

**ПОСТРОЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЙРОНЕЧЕТКОЙ
МОДЕЛИ ДИАГНОСТИКИ САХАРНОГО ДИАБЕТА**

Ключевые слова: сахарный диабет, диагностика, нечеткая нейронная сеть, нейронечеткая модель, набор данных, формирование базы знаний.

В статье описывается решение задачи построения и исследования нейронечеткой модели, используемой для диагностики сахарного диабета. В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция увеличения распространенности сахарного диабета. Он представляет собой группу заболеваний эндокринной системы, связанных с нарушением усваивания глюкозы в организме. Своевременная диагностика этого заболевания играет ключевую роль в эффективном лечении и профилактике осложнений. Разработка эффективных методов диагностики сахарного диабета является важной задачей, требующей комплексного подхода с использованием современных информационных технологий. Для решения этой задачи целесообразно использование нечетких баз знаний, основанных на нечетко-продукционных правилах, формируемых с помощью нечетких нейронных сетей. Такой подход базируется на принципах нечеткой логики, что позволяет получать интерпретируемые решения. В работе в качестве инструмента формирования баз знаний использована модель нечеткой нейронной сети, показавшая свою эффективность в решении большого количества задач в различных предметных областях. Для обучения нечеткой нейронной сети потребовались исходные данные, в качестве которых выбран набор данных Pima Indians из открытого источника Kaggle. Набор включает в себя 768 записей по 9 параметрам, один из которых является выходным, указывающим на наличие или отсутствие заболевания. В результате предобработки исходных данных выбрано 4 входных параметра, значимо влияющих на выходной. Для обучения нечеткой нейронной сети использован программный комплекс «Нейронечеткая система формирования нечетких моделей оценки дискретного состояния объектов». Из исходных данных сформированы обучающая и тестовая выборки методом группового случайного сэмплинга с замещением. Для обучения использованы треугольные функции принадлежности. В ходе обучения нечеткая нейронная сеть прошла 9 полных итераций, длившихся в общей сложности 55 минут 32 секунды. За каждую итерацию алгоритм обрабатывал по 38 параметров функций принадлежности. Для обучающей выборки точность классификации составила 86,72%, для тестовой – 73,33%. В ходе обучения проведены дополнительные исследования по оценке влияния параметров генетического алгоритма на адекватность нейронечеткой модели. Результаты исследований позволили сформулировать рекомендации по выбору параметров обучения нечеткой нейронной сети. Сравнение полученных результатов с известными результатами других авторов позволило сделать вывод, что нейронечеткая модель является эффективной для решения задачи диагностики сахарного диабета. В дальнейшем построенную модель можно интегрировать в интеллектуальную систему и использовать в диагностической деятельности врачей.

**A. S. Katasev, D. V. Kataseva, D. Z. Valieva,
G. L. Degtyarev**

**CONSTRUCTION AND STUDY OF A NEURO-FUZZY MODEL
FOR DIAGNOSIS OF DIABETES MELLITUS**

Keywords: diabetes mellitus, diagnostics, fuzzy neural network, neuro-fuzzy model, data set, knowledge base formation.

The article describes the solution to the problem of constructing and studying a neuro-fuzzy model used to diagnose diabetes mellitus. Currently, there is a steady trend of increasing prevalence of diabetes mellitus. It is a group of endocrine diseases associated with impaired glucose absorption in the body. Timely diagnosis of this disease plays a key role in effective treatment and prevention of complications. The development of effective methods for diagnosing diabetes mellitus is an important task that requires an integrated approach using modern information technologies. To solve this problem, it is advisable to use fuzzy knowledge bases based on fuzzy-production rules formed using fuzzy neural networks. This approach is based on the principles of fuzzy logic, which allows you to obtain interpretable solutions. In this work, a fuzzy neural network model was used as a tool for forming knowledge bases, which has proven its effectiveness in solving a large number of problems in various subject areas. To train the fuzzy neural network, initial data was required, for which the Pima Indians dataset from the open source Kaggle was selected. The set includes 768 records for 9 parameters, one of which is an output parameter indicating the presence or absence of a disease. As a result of preprocessing of the initial data, 4 input parameters were selected that significantly affect the output parameter. The fuzzy neural network was trained using the software package "Neuro-fuzzy system for generating fuzzy models for assessing the discrete state of objects". Training and test samples were formed from the initial data using the group random sampling with replacement method. Triangular membership functions were used for training. During training, the fuzzy neural network went through 9 full iterations, which lasted a total of 55 minutes 32 seconds. For each iteration, the algorithm processed 38 parameters of the membership functions. For the training sample, the classification accuracy was 86.72%, for the test sample - 73.33%. During training, additional studies were

conducted to assess the influence of the genetic algorithm parameters on the adequacy of the neuro-fuzzy model. The research results made it possible to formulate recommendations for choosing the training parameters of the fuzzy neural network. Comparison of the obtained results with known results of other authors allowed to conclude that the neuro-fuzzy model is effective for solving the problem of diabetes diagnosis. In the future, the constructed model can be integrated into an intelligent system and used in the diagnostic activities of doctors.

Введение

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция увеличения распространенности сахарного диабета в России. На конец 2021 года на диспансерном учете состояло примерно 3,34% населения страны [1]. При этом значительная часть случаев сахарного диабета (92,3%) приходится на диабет второго типа [2].

Сахарный диабет представляет собой группу заболеваний эндокринной системы, связанных с нарушением усваивания глюкозы в организме. Это происходит из-за недостатка инсулина, необходимого для усвоения глюкозы клетками, либо из-за ухудшенной чувствительности клеток к этому гормону. В результате клетки остаются без необходимого питания, несмотря на избыток глюкозы в крови. Сахарный диабет является серьезной медико-социальной проблемой, характеризующейся высокой распространенностью и значительными затратами на лечение и профилактику осложнений. Данное заболевание существенно ухудшает качество жизни пациентов, ограничивая их повседневную активность и социальное функционирование.

Современная медицина сталкивается с проблемой позднего выявления сахарного диабета [3]. Своевременная диагностика данного заболевания играет ключевую роль в эффективном лечении и профилактике осложнений. Для постановки диагноза сахарного диабета медицинские специалисты осуществляют всесторонний клинический осмотр пациента. Они тщательно анализируют жалобы больного, изучают его медицинскую документацию, включая семейный анамнез, а также проводят физикальное и лабораторное обследование. Окончательная постановка диагноза во многом зависит от результатов лабораторных исследований. Многие осложнения, связанные с диабетом, такие как нефропатия, ретинопатия, невропатия, сердечно-сосудистые заболевания, можно отсрочить или предотвратить с помощью своевременного выявления болезни [4].

Разработка эффективных методов диагностики сахарного диабета является важной задачей, требующей комплексного подхода с использованием современных информационных технологий [5-7]. Для решения этой задачи целесообразно использование нечетких баз знаний [8-10], основанных на нечетко-продукционных правилах [11, 12], формируемых с помощью нечетких нейронных сетей [13-16]. Данный подход базируется на принципах нечеткой логики [17, 18], что позволяет получать интерпретируемые решения с помощью модуля логического вывода [19, 20].

В данной работе в качестве инструмента формирования баз знаний использована модель нечеткой нейронной сети, показавшая свою эффективность в решении большого количества задач в различных

предметных областях [21-24]. Оценка ее эффективности для диагностики сахарного диабета потребовала проведения дополнительных исследований, связанных с анализом исходных данных и построением нейронечеткой модели при различных вариантах параметрической оптимизации [25, 26].

Данные для построения нейронечеткой модели

Для обучения нечеткой нейронной сети требуются исходные данные [27]. Данные для исследования Pima Indians [28] были получены из открытого источника – репозитория машинного обучения Kaggle [29]. Набор данных о диабете подготовлен Национальным институтом диабета, гастроэнтерологии и почечных заболеваний США. Цель этого набора – диагностически прогнозировать, есть ли у пациента диабет, основываясь на определенных диагностических и клинических показателях. Набор включает в себя 768 записей по 9 параметрам. Восемь из них являются входными, отражающими различные характеристики, полученными в ходе исследований и измерений, которые могут указывать на наличие сахарного диабета:

- количество беременностей;
- глюкоза – концентрация глюкозы в плазме крови, измеренная через 2 часа после прохождения орального глюкозотолерантного теста (мг/дл);
- артериальное давление (мм рт. ст.);
- толщина кожи – толщина кожно-жировой складки в области трицепса (мм);
- инсулин (мкг/мл);
- ИМТ - индекс массы тела (кг/м²);
- ФРД – функция родословной диабета, использующая информацию о наличии диабета у родственников исследуемого;
- возраст (в годах).

Один параметр является выходным, указывающим на наличие (1) или отсутствие (0) заболевания.

Проверка качества набора данных и их подготовка к анализу осуществлена при помощи программы Deductor Academic, которая обладает широкими возможностями визуализации данных и импорта из различных источников. Оценка качества данных показала необходимость их предварительной очистки и подготовки для анализа. В частности, потребовалась обработка выбросов и экстремальных значений. Дубликаты и противоречия в исходных данных обнаружены не были.

Для определения степени влияния каждого входного параметра на выходной результат в программе Deductor была проведена процедура корреляционного анализа [30]. Получившаяся матрица коррелированности входных и выходного параметров представлена на рисунке 1.

Входные поля	Корреляция с выходными полями
Поле	Результат
Кол-во беременностей	0,198
Глюкоза	0,477
Артериальное давление	0,114
Толщина кожи	0,065
Инсулин	0,125
ИМТ	0,309
ФРД	0,184
Возраст	0,242

Рис. 1 – Матрица корреляции входных параметров с выходным

Fig. 1 – Correlation matrix of input parameters with output

Согласно матрице корреляции, наименее значащими входными параметрами являются «толщина кожи», «артериальное давление», «инсулин» и «функция родословной диабета». Эти параметры были исключены из выборки. В результате получился набор данных, содержащий 4 входных параметра: «количество беременностей», «глюкоза», «индекс массы тела», «возраст» и 1 выходной параметр – «результат», указывающий на наличие (1) или отсутствие (0) сахарного диабета.

Обучение нечеткой нейронной сети

Для обучения нечеткой нейронной сети использован программный комплекс «Нейронечеткая система формирования нечетких моделей оценки дискретного состояния объектов» [31], позволяющий осуществлять загрузку данных, задавать число градаций входных параметров, создавать обучающую и тестовую выборки, строить функции принадлежности и нечетко-продукционные правила.

Экспертным путем определено число градаций для входных параметров. Для количества беременностей и возраста установлено по 5 градаций, поскольку эти параметры отличаются широким спектром значений. Для индекса массы тела и уровня глюкозы – по 4 градации, что обусловлено более ограниченным диапазоном их значений. Таким образом, количество градаций для каждого параметра определялось с учетом особенностей распределения и разнообразия их значений. Следует отметить, что применение большего количества градаций может значительно увеличить время обработки данных, при этом точность классификации может незначительно повыситься либо не измениться.

Из исходных данных сформированы обучающая и тестовая выборки методом группового случайного сэмплинга с замещением [32, 33], который показал свою эффективность, обеспечивая однородность анализируемых данных. Для обучения использованы треугольные функции принадлежности. Их настройка проводилась при помощи генетического алгоритма, параметры которого представлены на рисунке 2.

Процесс обучения нечеткой нейронной сети сопровождается построением графиков изменения точности классификации на обучающей и тестовой выборках данных (см. рис. 3).

На графике верхняя кривая характеризует изменение точности классификации на обучающей выборке данных, а нижняя – на тестовой выборке.

Обучение ННС

Число ННС: 5

Длина хромосомы в ГА: 10

Число хромосом в ГА: 150

Вероятность мутации дочерних хромосом, %: 10,0

Число эпох холостой работы ГА: 5

Число циклов холостого обучения ННС: 2

Рис. 2 – Окно настройки параметров генетического алгоритма

Fig. 2 – Genetic algorithm parameters settings window

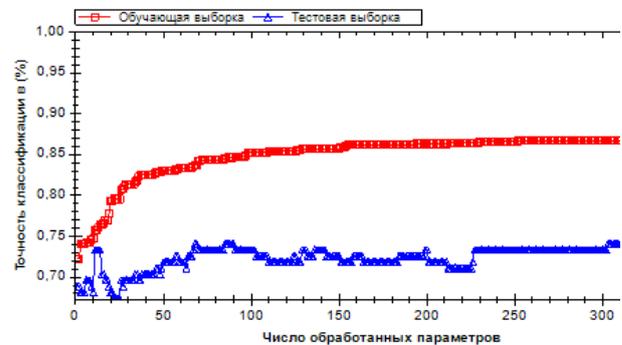


Рис. 3 – График обучения нейронечеткой модели

Fig. 3 – Neuro-fuzzy model training schedule

Результаты обучения нечеткой нейронной сети представлены на рисунке 4.

Результаты обучения ННС

Цикл обучения ННС: 9

Параметр ФП / всего параметров: 38 / 38

Эпоха ГА (настройка параметра): 11

Время обучения ННС (чч:мм:сс): 00:55:32

Точность классификации, % (train): 86,72

Точность классификации, % (test): 73,33

Рис. 4 – Результаты обучения нечеткой нейронной сети

Fig. 4 – Results of training fuzzy neural network

В ходе обучения нечеткая нейронная сеть прошла 9 полных итераций, длившихся в общей сложности 55 минут 32 секунды. За каждую итерацию алгоритм обрабатывал по 38 параметров функций принадлежности. В результате обучения удалось добиться повышения точности классификации на каждой выборке данных. Для обучающей выборки точность классификации составила 86,72%, для тестовой – 73,33%.

Исследование нейронечеткой модели и оценка ее адекватности

В ходе обучения нечеткой нейронной сети проведены дополнительные исследования по оценке влияния параметров генетического алгоритма на адекватность нейронечеткой модели. Для этого экспериментально подобраны следующие значения длины хромосомы: 9, 10, 11. Результаты влияния длины хромосомы на показатели обучения нечеткой нейронной сети представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость результатов обучения нечеткой нейронной сети от длины хромосомы

Table 1 – Dependence of fuzzy neural network training results on the chromosome length

Длина хромосомы	Значения метрик качества классификации				Время обучения
	Accuracy (OB/TB)	Precision (OB/TB)	Recall (OB/TB)	F1-Score (OB/TB)	
9	0,8372/ 0,7463	0,8194/ 0,725	0,83/ 0,7378	0,824/ 0,725	00:55:54
10	0,8581/ 0,7122	0,8426/ 0,6789	0,8477/ 0,6861	0,845/ 0,6818	01:01:36
11	0,8516/ 0,7292	0,8414/ 0,6968	0,8272/ 0,6861	0,8333/ 0,6903	01:40:29

В таблице OB – это обучающая выборка, а TB – тестовая выборка.

Проведенное исследование показало, что увеличение длины хромосомы приводит к росту времени обучения, а также способствует повышению точности классификации. Оптимальная длина хромосомы для достижения наивысшей точности классификации составила 10. Увеличение длины хромосомы не привело к повышению точности, но при этом потребовало больших временных затрат на обучение.

В ходе обучения сети экспериментально подобраны следующие значения числа хромосом в генетическом алгоритме: 100, 150, 200. Результаты влияния числа хромосом на показатели обучения сети представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость результатов обучения нечеткой нейронной сети от числа хромосом

Table 2 – Dependence of fuzzy neural network training results on the number of chromosomes

Число хромосом	Значения метрик качества классификации				Время обучения
	Accuracy (OB/TB)	Precision (OB/TB)	Recall (OB/TB)	F1-Score (OB/TB)	
100	0,8268/ 0,7071	0,8299/ 0,6824	0,8294/ 0,69	0,821/ 0,6852	00:35:42
150	0,8215/ 0,7146	0,8147/ 0,7142	0,8147/ 0,7142	0,8234/ 0,7209	00:46:14
200	0,8151/ 0,7483	0,7966/ 0,7287	0,7966/ 0,7039	0,7966/ 0,7116	00:44:07

Согласно проведенным исследованиям, варьирование количества хромосом в генетическом алгоритме не оказывает существенного влияния на продолжительность обучения нечеткой нейронной сети. Однако, при увеличении числа хромосом от 150 до 200 наблюдается незначительное снижение точности классификации на обучающей выборке данных. Оптимальное число хромосом в генетическом алгоритме составило 150. Данное значение обеспечивает максимальную точность классификации.

В ходе обучения нечеткой нейронной сети также были экспериментально подобраны следующие значения вероятности мутации генов дочерних хромосом: 5%, 10% и 15%. Проведенные исследования показали, что изменение значения этого показателя практически не отразилось на точности классификации и времени построения модели.

Число эпох холостой работы генетического алгоритма также не являлось критическим, так как не влияло на точность классификации данных. Однако, наблюдалось линейное увеличение времени, затрачиваемого на обучение нечеткой нейронной сети. Оптимальное количество эпох холостой работы генетического алгоритма составило 5.

Согласно полученным результатам были сформулированы следующие рекомендации по выбору параметров обучения нечеткой нейронной сети:

- количество градаций входных параметров: 4-5;
- длина хромосомы: 10;
- количество хромосом: 150;
- вероятность мутации дочерних хромосом: 10%;
- количество эпох холостой работы генетического алгоритма: 5.

На основе этих рекомендаций произведено обучение пяти нечетких нейронных сетей. Значения метрик качества классификации после обучения представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты обучения нечетких нейронных сетей

Table 3 – Results of training a fuzzy neural networks

Номер ННС	Значения метрик качества классификации			
	Accuracy (OB/TB)	Precision (OB/TB)	Recall (OB/TB)	F1-Score (OB/TB)
ННС №1	0,8634 / 0,7341	0,8512/ 0,7213	0,8682/ 0,7283	0,8574/ 0,7254
ННС №2	0,841/ 0,7487	0,8218/ 0,7454	0,8311/ 0,7482	0,8344/ 0,7421
ННС №3	0,8516/ 0,7292	0,8414/ 0,6968	0,8272/ 0,6861	0,8333/ 0,6903
ННС №4	0,8789 / 0,6901	0,8819/ 0,6539	0,8482/ 0,6539	0,8612/ 0,6539
ННС №5	0,8581/ 0,7122	0,8426/ 0,6789	0,8477/ 0,6861	0,845/ 0,6818

Анализ полученных результатов свидетельствует об адекватности построенных моделей. Достигнутая точность классификации нечеткой нейронной сети на обучающей выборке данных составила 0,8789.

Сравнительный анализ результатов исследования с другими подходами

Набор данных Pima Indians [34] является предметом пристального внимания среди исследователей, занимающихся машинным обучением [35]. Многочисленные научные работы [36-38] посвящены применению различных методов машинного обучения для диагностики сахарного диабета, включая логистическую регрессию [39], деревья решений [40], случайные леса [41], опорные вектора [42] и нейронную сеть [43]. Результаты этих исследований представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты исследований набора данных Pima Indians

Table 4 – Results of the Pima Indians dataset research

Метод анализа	Значения метрик качества классификации			
	Accuracy	Precision	Recall	F1-Score
Логистическая регрессия	0,81	0,77	0,61	0,68
Деревья решений	0,75	0,64	0,54	0,58
Случайные леса	0,78	0,75	0,72	0,73
Опорные вектора	0,78	0,73	0,61	0,67
Нейронная сеть	0,85	0,84	0,82	0,83

Несмотря на то, что традиционные методы продемонстрировали высокие показатели качества классификации при работе с используемым набором данных, указанные значения метрик уступают результатам, полученным с использованием нейронечеткой модели. Это свидетельствует о том, что такая модель является более эффективной для решения задачи диагностики сахарного диабета.

Заключение

Исследование показало эффективность нейронечеткого подхода к решению поставленных задач. Нечеткие нейронные сети могут быть использованы в качестве интеллектуального инструмента для диагностики сахарного диабета, обеспечивая высокую точность, скорость и доступность данного медицинского процесса. В дальнейшем построенную нейронечеткую модель можно интегрировать в интеллектуальную систему и эффективно использовать в диагностической деятельности врачей.

Литература

- Н.И. Марков, *Медицинский совет*, 6, 42-63 (2023).
- Е.Г. Потапчик, *Профилактическая медицина*, 8, 15-22 (2021).
- С.И. Исмаилов, А.В. Алиева, *Журнал теоретической и клинической медицины*, 6, 42-48 (2016).
- Е.С. Ярошенко, *Эндокринология. Новости. Мнения. Обучение*, 8, 3 (28), 117-119 (2019).
- О.Ю. Номоконова, *Славянский форум*, 3 (45), 139-149 (2024).
- Т.Т. Камалов, Ф.М. Тураханова, *Международный эндокринологический журнал*, 1 (73), 39-46 (2016).
- С.С. Сафарова, *Медицинский алфавит*, 2, 21 (396), 43-46 (2019).
- Д.В. Катасёва, А.О. Барина, *Вестник Технологического университета*, 25, 2, 67-70 (2022).
- М.М. Chupin, A.S. Katasev, A.M. Akhmetvaleev, D.V. Kataseva, *International Journal of Supply Chain Management*, 8, 5, 201-208 (2019).
- Е.Н. Коровин, *Системный анализ и управление в биомедицинских системах*, 20, 3, 90-95 (2021).
- А.Р. Абдулхаков, А.С. Катасёв, А.П. Кирпичников, *Вестник Казанского технологического университета*, 17, 23, 389-392 (2014).
- А.С. Катасёв, *Автоматизация процессов управления*, 1 (55), 21-29 (2019).
- Н.Н. Зиятдинов, Л.М. Дмитриева, А.Е. Сережкина, М.Е. Дмитриев, *Вестник Технологического университета*, 18, 2, 357-361 (2015).
- Q. Chen, I.E. Grossmann, N.N. Ziyatdinov, I.I. Emel'yanov, *Computers & Chemical Engineering*, 142, 107042 (2020).
- Н.Р. Кашапов, А.С. Катасёв, Д.В. Катасёва, *Информация и безопасность*, 19, 4, 555-558 (2016).
- А.С. Катасёв, Ч.Ф. Ахатова, *Программные продукты и системы*, 3, 6-12 (2011).
- И.Ю. Мышкина, А.З. Асанов, *Качество. Инновации. Образование*, 12 (67), 43-51 (2010).
- Л.Ю. Емалетдинова, С.В. Новикова, *Программные системы и вычислительные методы*, 2, 151-159 (2013).
- М.В. Дагаева, Д.В. Катасёва, А.С. Катасёв, А.П. Кирпичников, *Вестник Технологического университета*, 21, 2, 148-154 (2018).
- А.С. Катасёв, *Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева*, 4, 212-217 (2013).
- А.О. Барина, Д.В. Катасёва, А.С. Катасёв, *Вестник Технологического университета*, 23, 10, 75-78 (2020).
- А.С. Катасёв, Д.В. Катасёва, А.П. Кирпичников, Я.Е. Семёнов, *Вестник Технологического университета*, 18, 15, 217-220 (2015).
- А.С. Катасёв, *Научно-технический вестник Поволжья*, 5, 191-194 (2013).
- В.И. Глова, А.С. Катасёв, Г.С. Корнилов, *Информационные технологии*, 5, 15-19 (2010).
- С.В. Новикова, *Вестник Казанского государственного энергетического университета*, 14, 3 (55), 114-125 (2022).
- G.M. Ostrovsky, N.N. Ziyatdinov, T.V. Lapteva, *Chemical Engineering Science*, 65, 7, 2373-2381 (2010).
- Л.Ю. Грудцына, И.Ю. Мышкина, *Научно-технический вестник Поволжья*, 3, 100-103 (2016).
- A. Darolia, R.S. Chhillar, *ECS Transactions*, 107, 1, 2697-2704 (2022).
- M. Kuroki, *Journal of Economic Education*, 54, 4, 364-378 (2023).
- С.В. Бочкарев, Е.С. Обухов, *Фундаментальные исследования*, 11-3, 476-481 (2016).
- А.С. Катасёв, *Кибернетика и программирование*, 6, 110-122 (2018).
- А.И. Барина, Д.В. Катасёва, А.С. Катасёв, *Вестник Технологического университета*, 23, 10, 64-67 (2020).
- Л.А. Демидова, М.М. Егин, Ю.С. Соколова, *Cloud of Science*, 4, 4, 572-592 (2017).
- A. Gregory, T. Jones, *Journal of Southwestern Anthropology and History*, 88, 1, 144-146 (2022).
- О.А. Пырнова, *Научно-технический вестник Поволжья*, 11, 254-256 (2023).
- Ch. Porter, *Southwestern Historical Quarterly*, 125, 4, 510-511 (2022).
- H.P. Daly, *Western Historical Quarterly*, 54, 1, 93-98 (2023).

38. J. Bess, *Journal of Anthropological Research*, **78**, 2, 244-246 (2022).
39. A. Velu, M. Thangavelu, *Computers, Materials and Continua*, **71**, 1, 457-471 (2022).
40. Ch. Azad, B. Bhushan, R. Sharma, A. Shankar, *Multimedia Systems*, **28**, 4, 1289-1307 (2022).
41. F. Mustofa, A.N. Safriandono, *Journal of Computing Theories and Applications*, **1**, 1, 41-48 (2023).
42. B.S. Bahnam, S.A. Dawwod, *International Journal of Artificial Intelligence*, **11**, 3, 1164-1175 (2022).
43. D.A. Pustokhin, I.V. Pustokhina, M. Ilayaraja, *Studies in Fuzziness and Soft Computing*, **413**, 41-55 (2022).

References

1. N.I. Markov, *Medical Council*, **6**, 42-63 (2023).
2. E.G. Potapchik, *Preventive Medicine*, **8**, 15-22 (2021).
3. S.I. Ismailov, A.V. Alieva, *Journal of Theoretical and Clinical Medicine*, **6**, 42-48 (2016).
4. E.S. Yaroshenko, *Endocrinology. News. Opinions. Training*, **8**, 3 (28), 117-119 (2019).
5. O.Y. Nomokonova, *Slavic Forum*, **3**, 139-149 (2024).
6. T.T. Kamalov, F.M. Turakhanova, *International Journal of Endocrinology*, **1** (73), 39-46 (2016).
7. S.S. Safarova, *Medical Alphabet*, **2**, 21 (396), 43-46 (2019).
8. D.V. Kataseva, A.O. Barinova, *Herald of Technological University*, **25**, 2, 67-70 (2022).
9. M.M. Chupin, A.S. Katasev, A.M. Akhmetvaleev, D.V. Kataseva, *International Journal of Supply Chain Management*, **8**, 5, 201-208 (2019).
10. E.N. Korovin, *Systems Analysis and Management in Biomedical Systems*, **20**, 3, 90-95 (2021).
11. A.R. Abdulkhakov, A.S. Katasev, A.P. Kirpichnikov, *Herald of Kazan Technological University*, **17**, 23, 389-392 (2014).
12. A.S. Katasev, *Automation of control processes*, **1** (55), 21-29 (2019).
13. N.N. Ziyatdinov, L.M. Dmitrieva, A.E. Serezhkina, M.E. Dmitriev, *Herald of Technological University*, **18**, 2, 357-361 (2015).
14. Q. Chen, I.E. Grossmann, N.N. Ziyatdinov, I.I. Emel'yanov, *Computers & Chemical Engineering*, **142**, 107042 (2020).
15. N.R. Kashapov, A.S. Katasev, D.V. Kataseva, *Information and Security*, **19**, 4, 555-558 (2016).
16. A.S. Katasev, Ch.F. Akhatova, *Software products and systems*, **3**, 6-12 (2011).
17. I.Yu. Myshkina, A.Z. Asanov, *Quality. Innovations. Education*, **12** (67), 43-51 (2010).
18. L.Yu. Emaletdinova, S.V. Novikova, *Software systems and computational methods*, **2**, 151-159 (2013).
19. M.V. Dagaeva, D.V. Kataseva, A.S. Katasev, A.P. Kirpichnikov, *Herald of Technological University*, **21**, 2, 148-154 (2018).
20. A.S. Katasev, *Herald of Kazan State Technical University n.a. A.N. Tupolev*, **4**, 212-217 (2013).
21. A.O. Barinova, D.V. Kataseva, A.S. Katasev, *Herald of Technological University*, **23**, 10, 75-78 (2020).
22. A.S. Katasev, D.V. Kataseva, A.P. Kirpichnikov, Ya.E. Semenov, *Herald of Technological University*, **18**, 15, 217-220 (2015).
23. A.S. Katasev, *Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region*, **5**, 191-194 (2013).
24. V.I. Glova, A.S. Katasev, G.S. Kornilov, *Information Technologies*, **5**, 15-19 (2010).
25. S.V. Novikova, *Bulletin of the Kazan State Power Engineering University*, **14**, 3 (55), 114-125 (2022).
26. G.M. Ostrovsky, N.N. Ziyatdinov, T.V. Lapteva, *Chemical Engineering Science*, **65**, 7, 2373-2381 (2010).
27. L.Yu. Grudtynina, I.Yu. Myshkina, *Scientific and Technical Bulletin of Volga Region*, **3**, 100-103 (2016).
28. A. Darolia, R.S. Chhillar, *ECS Transactions*, **107**, 1, 2697-2704 (2022).
29. M. Kuroki, *Journal of Economic Education*, **54**, 4, 364-378 (2023).
30. S.V. Bochkarev, E.S. Obukhov, *Fundamental Research*, **11**-3, 476-481 (2016).
31. A.S. Katasev, *Cybernetics and programming*, **6**, 110-122 (2018).
32. A.I. Barinov, D.V. Kataseva, A.S. Katasev, *Herald of Technological University*, **23**, 10, 64-67 (2020).
33. L.A. Demidova, M.M. Egin, Yu.S. Sokolova, *Cloud of Science*, **4**, 4, 572-592 (2017).
34. A. Gregory, T. Jones, *Journal of Southwestern Anthropology and History*, **88**, 1, 144-146 (2022).
35. O.A. Pynova, *Scientific and Technical Bulletin of Povolzhya*, **11**, 254-256 (2023).
36. Ch. Porter, *Southwestern Historical Quarterly*, **125**, 4, 510-511 (2022).
37. H.P. Daly, *Western Historical Quarterly*, **54**, 1, 93-98 (2023).
38. J. Bess, *Journal of Anthropological Research*, **78**, 2, 244-246 (2022).
39. A. Velu, M. Thangavelu, *Computers, Materials and Continua*, **71**, 1, 457-471 (2022).
40. Ch. Azad, B. Bhushan, R. Sharma, A. Shankar, *Multimedia Systems*, **28**, 4, 1289-1307 (2022).
41. F. Mustofa, A.N. Safriandono, *Journal of Computing Theories and Applications*, **1**, 1, 41-48 (2023).
42. B.S. Bahnam, S.A. Dawwod, *International Journal of Artificial Intelligence*, **11**, 3, 1164-1175 (2022).
43. D.A. Pustokhin, I.V. Pustokhina, M. Ilayaraja, *Studies in Fuzziness and Soft Computing*, **413**, 41-55 (2022).

© **А. С. Катасёв** – д-р техн. наук, профессор кафедры систем информационной безопасности КНИТУ-КАИ, профессор кафедры цифровых систем и моделей КГЭУ, e-mail: askatasev@kai.ru; **Д. В. Катасёва** – канд. техн. наук, доцент кафедры систем информационной безопасности КНИТУ-КАИ, e-mail: dvkataseva@kai.ru; **Д. З. Валиева** – магистрант кафедры систем информационной безопасности КНИТУ-КАИ, главный специалист проектного сектора Центра разработки и сопровождения информационных систем ГБУ «Безопасность дорожного движения», e-mail: dvalieva99@mail.ru; **Г. Л. Дегтярёв** – д-р техн. наук, профессор кафедры автоматизации и управления КНИТУ-КАИ, e-mail: gldegtyarev@mail.ru.

© **A. S. Katasev** – Dr.Tech.Sc., Professor of Information Security Systems Department, KNRTU named after A.N. Tupolev, Professor of Digital Systems and Models Department, KGEU, e-mail: askatasev@kai.ru; **D. V. Kataseva** – PhD, Associate Professor of Information Security Systems Department, KNRTU named after A.N. Tupolev, e-mail: dvkataseva@kai.ru; **D. Z. Valieva** – Master student of Information Security Systems Department, KNRTU named after A.N. Tupolev, Chief specialist of the project sector of the Center for development and maintenance of information systems, Road Safety State Company, e-mail: dvalieva99@mail.ru; **G. L. Degtyarev** – Dr.Tech.Sc., Professor of Automation and Control Department, KNRTU named after A.N. Tupolev, e-mail: gldegtyarev@mail.ru.

Л. Ю. Емалетдинова, А. Н. Кабирова, В. С. Белобородов

НЕЙРОНЕЧЕТКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ВРЕМЕННОГО РЯДА*Ключевые слова: прогнозирование, временной ряд, нечеткая нейронная сеть, алгоритм самоорганизации, кластеры.*

Проводится обзор методов решения задачи прогнозирования на основе нейросетевых технологий: нейронной сети и нечеткой нейронной сети. Рассматривается адаптивный алгоритм самоорганизации нечеткой сети, который применяется для определения параметров и обучения сети. Основу алгоритма самоорганизации составляет понятие группирования, то есть кластеризации данных. При этом каждый кластер ассоциируется с правилом вывода нечеткой сети. В начальный момент времени центр кластера устанавливается равным значению первого входного вектора. Количество данных, относящихся к одному кластеру, зависит от евклидова расстояния между вновь поступившим входным вектором и центром кластера. Проводятся экспериментальные исследования с целью определения оптимального значения евклидова расстояния, обеспечивающего требуемую точность аппроксимации и допустимую вычислительную сложность, а также с целью определения периода прогнозирования. Рассмотренный алгоритм позволяет определить в реальном времени все требуемые параметры нечеткой сети: количество кластеров, центр каждого кластера и их мощности, а также значение приписанной к кластеру накопленной функции. В сети используется гауссовская функция принадлежности. Построение нечеткой модели прогнозирования осуществляется с помощью программного комплекса, реализованного на языке программирования Python. Выборка строится на основе заданной функции. Обучение сети производится на 50% всей составленной выборки данных, а оставшиеся 50% используются для тестирования. Приведена таблица с результатами сравнительного анализа ошибки прогнозирования в зависимости от значения евклидова расстояния, а также δ . Результаты исследования показали эффективность применения адаптивного алгоритма самоорганизации нечеткой сети для решения задач прогнозирования.

L. U. Emaletdinova, A. N. Kabirova, V. S. Beloborodov

NEURO-FUZZY MODELLING OF TIME SERIES VALUE FORECASTING*Keywords: forecasting, time series, a fuzzy neural network, self-organization algorithm, clusters.*

The review of methods for solving the forecasting problem on the basis of neural network technologies, neural network and fuzzy neural network, is carried out. The adaptive algorithm of fuzzy network self-organization is considered, which is used to determine the parameters and training of the network. The basis of the self-organization algorithm is the concept of grouping, i.e. clustering of data. In this, each cluster is associated with an inference rule of the fuzzy network. At the initial moment of time, the center of the cluster is set equal to the value of the first input vector. The amount of data belonging to one cluster depends on the Euclidean distance between the newly arrived input vector and the center of the cluster. Experimental studies are carried out to determine the optimal value of the Euclidean distance, providing the required approximation accuracy and acceptable computational complexity, as well as to determine the prediction period. The considered algorithm allows to determine in real time all the required parameters of the fuzzy network: the number of clusters, the center of each cluster and their powers, as well as the value of the accumulated function assigned to the cluster. The network uses a Gaussian membership function. The fuzzy forecasting model is built using a software package implemented in the Python programming language. The sample is constructed based on the given function. The network is trained on 50% of the whole compiled data sample and the remaining 50% is used for testing. A table with the results of comparative analysis of prediction error depending on the value of Euclidean distance and δ . The results of the study have shown the effectiveness of applying the adaptive fuzzy network self-organization algorithm for solving prediction problems.

Введение

В настоящее время задача прогнозирования значений временного ряда является актуальной и применяется в различных сферах деятельности человека. Наряду с наличием традиционных методов, основанных на построении авторегрессионных моделей, моделей скользящего среднего и других, широко используются и нейросетевые технологии прогнозирования. Преимущество использования нейросетевых моделей заключается в возможности аппроксимации значений временного ряда нелинейными зависимостями, в то время, как классические модели используют линейные функции.

Один из подходов, основанный на нейросетевом прогнозировании, позволяет предсказывать значения временного ряда в конкретный момент времени на

основе некоторой совокупности предыдущих значений [1-9]. В работе [1] приводится метод построения прогнозной нейросетевой модели на основе перцептрона: описывается алгоритм определения состава входных переменных прогнозной нейросетевой модели в зависимости от типа исходного временного ряда, а также алгоритм формирования обучающей выборки. В работе [2] приводятся результаты сравнительного анализа прогнозирования значений временного ряда классической моделью SARIMA, моделью на основе сверточной нейронной сети и перцептрона. Объектом для анализа были выбраны данные о почасовом потреблении электроэнергии в разных регионах США по открыто опубликованным данным компании PJM Interconnection LLC с 1 января 2018 года по 31 декабря 2021 года, содержащие более 50 тысяч строк данных. Анализ результатов показал, что

нейросетевые модели обеспечивают большую точность прогнозирования, чем классическая модель. При этом точность прогнозирования сверточной нейронной сетью превышает точности прогнозирования с использованием персептрона. В работе [3] приводятся результаты сравнительного анализа прогнозирования временного ряда значений посуточной температуры в г. Сургут с использованием сетей LSTM, TCN и их комбинации TCN – LSTM. Результаты показали превосходство комбинации сетей. В работе [4] описывается подход к прогнозированию нагрузок в электроэнергетической системе на основе однослойной нейронной сети с самоорганизацией. В работе [5] для прогнозирования загрязнения атмосферного воздуха авторы применяют модель рекуррентной нейронной сети типа LSTM. В работе [6] приводятся результаты применения многослойного персептрона, одномерной и двухмерной сверточных сетей, рекуррентной нейронной сети типа LSTM и ансамбля сетей для краткосрочного прогнозирования почасового электропотребления гарантирующего поставщика. В работе [7] для прогнозирования разрушения сплавов, полученных на основе технологии 3D-печати используется двунаправленная рекуррентная нейросетевая модель с долгой краткосрочной памятью ViLSTM. В работе [8] наряду с другими задачами также решается и задача прогнозирования количества заданий, поступающих через систему электронного документооборота. При этом в качестве модели прогнозирования количества заданий авторы используют многослойную нейронную сеть прямого распространения.

Наряду с уже традиционными нейросетевыми моделями прогнозирования немалый интерес у авторов вызывают исследования с целью прогнозирования на основе нечетких нейронных сетей [10-15].

Так, например, в работе [10] проводится сравнительный анализ трех методов: регрессионный анализ, нейронная сеть и нечеткая нейронная сеть. Сравнение подходов основывалось на решении задачи суточного прогнозирования величины электрической нагрузки. В результате было получено, что метод, основанный на нечеткой нейронной сети, является наилучшим с точки зрения точности прогнозирования. В работе [11] решается задача прогнозирования величины электрической нагрузки в электротехнических комплексах летательных аппаратов также на основе нечеткой нейронной сети, что обеспечило необходимую точность и быстроту прогнозирования. Автор работы [12] использует математическую модель на основе нечеткой логики для прогнозирования изменения технического состояния водопропускных труб на железной дороге.

В перечисленных выше работах структура и состав нечетких нейронных сетей определяются экспертами. В работе [4] предложен подход к построению нечеткой нейронной сети, определению её параметров и обучению с помощью алгоритма самоорганизации.

Задача, решаемая нечеткой нейронной сетью, состоит в таком отображении взаимосвязи пар данных (x, d) , чтобы ожидаемое значение d , соответствующее входному вектору x , формировалось выходной функцией сети $y(x)$.

В сети используется гауссовская функция принадлежности для переменной x с центром c и вариацией δ вида:

$$\mu(x) = \exp\left[-\left(\frac{x-c}{\delta}\right)^2\right].$$

Обучение нечеткой сети, так же как и обычной нейронной сети может проводиться либо по алгоритму с учителем, основанному на минимизации целевой функции, либо по алгоритму самоорганизации, согласно которому выполняется кластеризация данных.

В работе [4] предложены различные алгоритмы самоорганизации: алгоритм пикового группирования, алгоритм C-means, алгоритм Густафсона-Кесселя. Однако все эти алгоритмы требуют предварительного знания количества кластеров. В отличие от них алгоритм адаптивной самоорганизации не требует предварительного знания количества кластеров. Число кластеров определяется в процессе работы алгоритма.

Рассмотрим этапы выполнения адаптивного алгоритма самоорганизации.

Адаптивный алгоритм самоорганизации нечеткой сети

Суть алгоритма заключается в следующем:

1. На вход получаем первую пару данных (x_1, d_1) :
 - а) создается первый кластер с центром $c_1 = x_1$;
 - б) устанавливается $w_1 = d_1$;
 - в) задается мощность множества $L_1 = 1$;
 - г) задается количество кластеров $M=1$.
2. Устанавливается r – предельное евклидово расстояние между вектором x и центром, при котором данные будут трактоваться как принадлежащие к созданному кластеру.
3. После считывания k -й обучающей пары (x_k, d_k) рассчитываются расстояния между вектором x_k и всеми существующими центрами $|x_k - c_l|, l = \overline{1, M}$. Допустим, ближайший центр – это $c_{l_p}, p \in \overline{1, M}$.

В зависимости от значения $|x_k - c_{l_p}|$ может возникнуть одна из двух ситуаций:

- а) если $|x_k - c_{l_p}| > r$, то создается новый кластер со своим центром $c_{M+1} = x_k, w_{M+1} = d_k, L_{M+1} = 1$. Параметры ранее созданных кластеров не изменяются.

Количество кластеров M увеличивается на 1 ($M:=M+1$).

- б) если $|x_k - c_{l_p}| \leq r$, то данные включаются в l_p -й кластер. При этом новые (верхний индекс «н») параметры данного кластера вычисляются на основе предыдущих значений (верхний индекс «п»):

$$w_{l_p}^n = w_{l_p}^p + d_k,$$

$$L_{lp}^n = L_{lp}^n + 1,$$

$$c_{lp}^n = \frac{c_{lp}^n \cdot L_{lp}^n + x_k}{L_{lp}^n}.$$

Параметры остальных кластеров не меняются.

После определения всех параметров нечеткой сети строится функция, которая аппроксимирует входные данные:

$$\hat{f}(x) = \frac{\sum_{l=1}^M w_l \cdot \mu_l(x)}{\sum_{l=1}^M L_l \cdot \mu_l(x)} = \frac{\sum_{l=1}^M w_l \cdot \exp(-\frac{|x - c_l|^2}{\delta^2})}{\sum_{l=1}^M L_l \cdot \exp(-\frac{|x - c_l|^2}{\delta^2})},$$

где w_l, c_l, L_l – найдены в результате работы алгоритма.

Модель соответствующей нечеткой нейронной сети можно представить следующим образом:

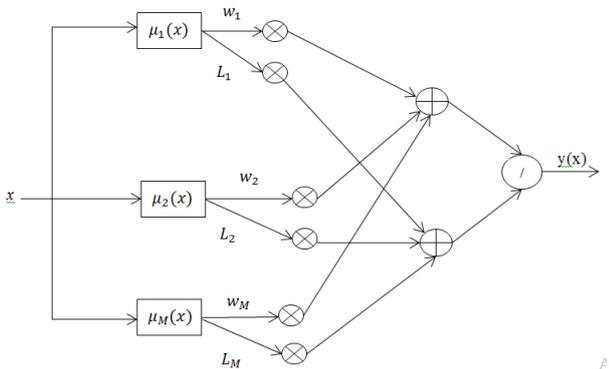


Рис. 1 – Структура нечеткой нейронной сети

Fig. 1 – Structure of the fuzzy neural network

Самое трудоемкое составляющее данного алгоритма – это правильный подбор предельного эвклидова расстояния r между вектором x и центром. Так как, если r выбирать малым, точность аппроксимации данных возрастает, однако это требует увеличения необходимых вычислений и негативно влияет на обобщающие способности сети. Если выбирать данный параметр слишком большим, то уменьшается вычислительная сложность, однако возрастает погрешность аппроксимации. Поэтому необходимо проводить дополнительные исследования для определения оптимального значения r . Кроме этого необходимо провести экспериментальные исследования с целью определения периода прогнозирования, в рамках которого отклонение прогнозного значения от реального будет удовлетворять требуемой точности прогнозирования.

Пример применения адаптивного алгоритма самоорганизации нечеткой сети

Для проведения экспериментальных исследований сгенерируем значения временного ряда, используя функцию следующего вида:

$$f(x) = 0.3 \cos(0.3 \pi x) + 0.4 \cos(0.2 \pi x) + 0.8 \cos(0.4 \pi x) + 1.6 \cos(0.7 \pi x) + 3.3 \cos(2.7 \pi x).$$

В результате имеем 50000 значений построенного временного ряда. Первые 25000 значений используются для построения нечеткой нейронной сети. Оставшиеся значения используются для тестирования построенной сети

С помощью нечеткой модели были спрогнозированы каждые очередные значения временного ряда. Экспериментальные исследования показали, что шаг прогнозирования два удовлетворяет заданной точности (табл. 1).

Таблица 1 – Ошибка прогнозирования

Table 1 – Prediction error

Шаг h	Реальное значение ряда	Прогнозное значение ряда	Ошибка прогнозирования
1	4.819351	4.738282	0.081069
2	4.823432	4.782854	0.040577
3	4.803230	0	4.803230
4	4.758971	0	4.758971
...

Таким образом, из табл. 1 видно, что построенная сеть способна достаточно точно предсказать только первые два значения, а остальные прогнозируемые значения обнуляются в связи с использованием гауссовской функции в качестве функции принадлежности.

Для дальнейшего прогнозирования очередных двух значений временного ряда необходимо повторить третий шаг адаптивного алгоритма для предыдущих двух прогнозных значений и тем самым уточнить параметры w_l, c_l, L_l каждого кластера, где $l = \overline{1, M}$.

В таблице 2 приведены некоторые сравнительные результаты работы сети при различных значениях эвклидова расстояния r и параметра гауссовской функции δ .

Таблица 2 – Влияние r и δ на качество прогноза

Table 2 – Impact of r and δ on the quality of the forecast

r	δ	M_{OB}	M_{BB}	RMSE
0.05	0.01	2580	5085	0.82248
0.05	0.05	2580	5085	0.89673
0.1	0.01	1267	2519	1.26665
0.1	0.1	1267	2519	1.51659
0.5	0.5	250	501	2.52132

Здесь M_{OB} – количество кластеров на обучающей выборке, M_{BB} – количество кластеров на всей выборке, RMSE - среднеквадратическая ошибка.

Из табл. 2 видно, что наименьшее значение среднеквадратического отклонения RMSE достигается при $r = 0.05, \delta = 0.01$. Графические результаты прогнозирования с использованием данной модели представлены на рис. 2-3.

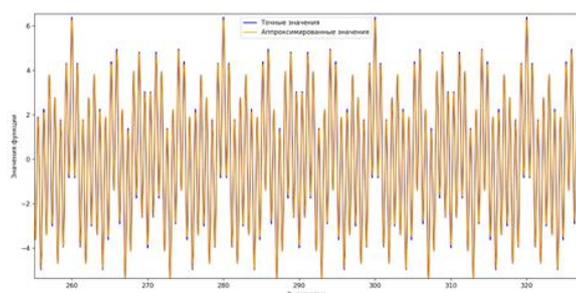


Рис. 2 – Точные и спрогнозированные значения временного ряда на тестовой выборке

Fig. 2 – Exact and predicted values of the time series on the test sample

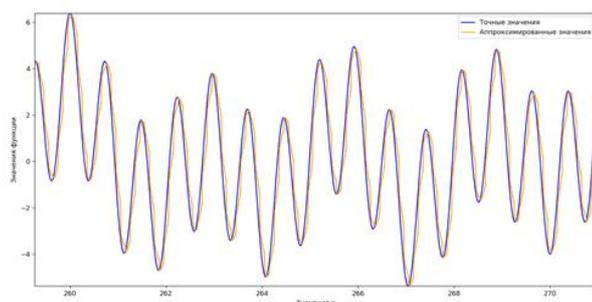


Рис. 3 – Часть точных и спрогнозированных значений временного ряда на тестовой выборке (в приближении)

Fig. 3 – Part of the exact and predicted values of the time series on the test sample (in approximation)

Заключение

Полученные результаты исследований показали эффективность применения адаптивного алгоритма самоорганизации нечеткой сети для предсказания последующих значений временного ряда. При этом результаты прогнозирования зависят от параметра евклидова расстояния r и параметра гауссовской функции принадлежности δ . Уменьшение значений данных параметров приводит к увеличению числа кластеров и к улучшению качества прогнозирования. Однако это приводит и к увеличению вычислительных затрат. Кроме этого прогнозирование на количество шагов более двух требует дообучения нейронечеткой сети.

Литература

1. Л.Ю. Емалетдинова, З.И. Мухаметзянов, Д.В. Катасева, А.Н. Кабирова. Метод построения прогнозной нейросетевой модели временного ряда // Компьютерные исследования и моделирование. – 2020. – Т. 12. – № 4. – С. 737-756.
2. Л.Ю. Емалетдинова, А.Н. Кабирова, Н.Р. Вильданов. Нейросетевое моделирование задачи прогнозирования значений временного ряда // Вестник технологического университета. – 2022. – Т.25. – №10. – С. 101-106.
3. Л.Ю. Емалетдинова, Н.Р. Вильданов, А.С. Катасев. Использование нейросетевой модели TCN-LSTM для прогнозирования значений временного ряда // Научно-технический вестник Поволжья. – 2023. – № 6. – С. 62-64.
4. С.Осовский. Нейронные сети для обработки информации / Пер. с польск. И.Д. Рудинского. – 2-е изд.,

- перераб. и доп. – М.: Горячая линия – Телеком, 2019. – 448 с.: ил.
5. И.В. Дель, А.В. Старченко. Использование методов нейросетевого моделирования для прогнозирования качества атмосферного воздуха // Вестник Томского государственного университета. Управление, вычислительная техника и информатика. – 2023. – № 65. – С. 15-24.
6. Н.А. Серебряков. Краткосрочное прогнозирование почасового электропотребления гарантирующего поставщика с помощью нейросетевых моделей // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 5(51). – С. 166-169.
7. А.А. Хлыбов, Ю.Г. Кабалдин, М.С. Аносов, Д.А. Шатагин. Прогнозирование разрушения сплавов, полученных на основе технологии 3D-печати с использованием нейросетевой модели // Научно-технический вестник Поволжья. – 2023. – № 11. – С. 303-306.
8. С.С. Кильдеев. Модели и методы прогнозирования и распределения заданий по исполнителям в системах электронного документооборота / С. С. Кильдеева, А. С. Катасев, Н. Г. Галипов // Вестник Технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 1. – С. 79-85.
9. А.С. Кузнецова. Использование нейросетевой модели для прогнозирования в режиме реального времени последствий выброса опасного газа из технологического оборудования / А. С. Кузнецова, А. И. Купцов, Ф. М. Гимранов // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22, № 7. – С. 114-119.
10. В.З. Манусов, Е.В. Бирюков. Краткосрочное прогнозирование электрической нагрузки на основе нечеткой нейронной сети и ее сравнение с другими методами // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 6. – С. 153-157.
11. А.Е. Чернов, Р.А. Малеев, Д.А. Ерошкин, Е.Н. Федоренко. Прогнозирование величины электрической нагрузки в электротехнических комплексах летательных аппаратов // Известия МГТУ МАМИ. – 2022. – Т. 16, № 1. – С. 99-106.
12. М.Г. Рюмин. Применение алгоритмов нечеткой логики для прогнозирования технического состояния водопропускных труб на железной дороге / М. Г. Рюмин // Транспортные сооружения. – 2023. – Т. 10, № 3.
13. Е.А. Энгель. Интеллектуальная система прогнозирования температуры на основе модифицированной нечеткой нейросети / Е. А. Энгель, Н. Е. Энгель // Вестник кибернетики. – 2023. – Т. 22, № 3. – С. 76-81.
14. Д.В. Медведев. Модель прогнозирования лесных пожаров на основе нейро-нечеткой системы ANFIS / Д. В. Медведев // Научно-аналитический журнал "Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России". – 2023. – № 4. – С. 185-198.
15. Синтез моделей прогнозирования и диагностики профессиональных заболеваний на основе гибридной нечеткой технологии / Р. И. Сафронов, К. В. Разумова, А. Ю. Рыбаков, А. В. Лях // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Управление, вычислительная техника, информатика. Медицинское приборостроение. – 2023. – Т. 13, № 3. – С. 102-121.

References

1. L.Y. Emaletdinova, Z.I. Mukhametzyanov, D.V. Kataseva, A.N. Kabirova. Method of building a predictive neural network model of time series // Computer Research and Modelling. - 2020. - V. 12. - № 4. - P. 737-756.

2. L.Y. Emaletdinova, A.N. Kabirova, N.R. Vildanov. Neural network modelling of the task of forecasting the values of time series // Herald of Technological University. - 2022. - V.25. - №10. - P. 101-106.
3. L.Yu. Emaletdinova, N.R. Vildanov, A.S. Katasev. Using the neural network model TCN-LSTM for forecasting the values of time series // Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region. - 2023. - № 6. - P. 62-64.
4. S. Osovsky. Neural networks for information processing / Per. from Polish. I.D. Rudinsky. - 2nd ed., revision and supplement - M.: Hotline - Telecom, 2019. -448 p.: ill.
5. I.V. Del, A.V. Starchenko. The use of neural network modelling methods for forecasting atmospheric air quality // Bulletin of Tomsk State University. Management, Computer Science and Informatics. - 2023. - № 65. - P. 15-24.
6. N.A. Serebryakov. Short-term forecasting of hourly power consumption of the guaranteeing supplier with the help of neural network models // South-Siberian scientific bulletin. - 2023. - № 5(51). - P. 166-169.
7. A.A. Khlybov, Y.G. Kabaldin, M.S. Anosov, D.A. Shatagin. Prediction of the fracture of the alloys obtained on the basis of 3D-printing technology using neural network model // Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region. - 2023. - № 11. - P. 303-306.
8. S. S. Kildeev. Models and methods of forecasting and distribution of tasks to performers in the systems of electronic document management / S. S. Kildeev, A. S. Katasev, N. G. Talipov // Herald of Technological University. - 2021. - V. 24, № 1. - P. 79-85.
9. A. S. Kuznetsova. Using neural network model for real-time prediction of the consequences of hazardous gas release from process equipment / A. S. Kuznetsova, A. I. Kuptsov, F. M. Gimranov // Herald of Technological University. - 2019. - V. 22, № 7. - P. 114-119.
10. V.Z. Manusov, E.V. Biryukov. Short-term forecasting of an electric load on the basis of a fuzzy neural network and its comparison with other methods // Proceedings of Tomsk Polytechnic University. - 2006. - V. 309, № 6. - P. 153-157.
11. A.E. Chernov, R.A. Maleev, D.A. Eroshkin, E.N. Fedorenko. Prediction of the electrical load value in the electrical complexes of the aircraft // Izvestiya MSTU MAMI. - 2022. - V. 16, № 1. - P. 99-106.
12. M.G. Ryumin. Fuzzy logic algorithms application for the technical condition forecasting of the culverts on the railway (in Russian) / M. G. Ryumin // Transport structures. - 2023. - V. 10, № 3.
13. Engel, E.A.. Intelligent system of temperature forecasting based on the modified fuzzy neural network / E. A. Engel, N. E. Engel // Vestnik kibernetiki. - 2023. - V. 22, № 3. - P. 76-81.
14. D.V. Medvedev. Model of forest fire forecasting based on neuro-fuzzy system ANFIS / D. V. Medvedev // Scientific and analytical journal 'Bulletin of St. Petersburg University of the State Fire Fighting Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia'. - 2023. - № 4. - P. 185-198.
15. Synthesis of models for prediction and diagnosis of occupational diseases on the basis of hybrid fuzzy technology / R. I. Safronov, K. V. Razumova, A. Y. Rybakov, A. V. Lyakh // Proceedings of South-West State University. Series: Management, Computer Science, Informatics. Medical Instrumentation. - 2023. - V. 13, № 3. - P. 102-121.

© **Л. Ю. Емалетдинова** – профессор кафедры Прикладной математики и информатики (ПМИ), Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева (КНИТУ им. А.Н. Туполева), Казань, Россия, lilia@stcline.ru; **А. Н. Кабилова** – доцент кафедры ПМИ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, kabirovaaigul@mail.ru; **В. С. Белобородов** – магистр кафедры ПМИ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, viit230498@gmail.com.

© **L. U. Emaletdinova** – Professor of the department of Applied Mathematics and Informatics (AMI), Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev (KNRTU named after A.N. Tupolev), Kazan, Russia, lilia@stcline.ru; **A. N. Kabirova** – Associate Professor of the AMI department, KNRTU named after A.N. Tupolev, kabirovaaigul@mail.ru; **V. S. Beloborodov** – Master-student of the AMI department, KNRTU named after A.N. Tupolev, viit230498@gmail.com.

**Р. Н. Минниханов, А. С. Катасёв, Д. В. Катасёва,
В. Скибин**

НЕЙРОСЕТЕВЫЕ СВЕРТОЧНЫЕ МОДЕЛИ ОБНАРУЖЕНИЯ И РАСПОЗНАВАНИЯ СИГНАЛОВ СВЕТОФОРА

Ключевые слова: сигналы светофора, сверточные нейронные сети, распознавание объектов, модель Faster R-CNN, модель YOLOv8n.

Статья посвящена построению и исследованию сверточных нейросетевых моделей для обнаружения и распознавания сигналов светофора. Для решения этих задач используются различные методы и алгоритмы, такие как цветовые фильтры, сопоставление адаптивных шаблонов, контурный анализ, методы машинного обучения, алгоритмы компьютерного зрения. Многие технологические компании создают системы для распознавания сигналов светофора и элементов дорожной инфраструктуры. В данной работе для распознавания сигналов светофора проведен сравнительный анализ двух архитектур сверточных нейронных сетей: YOLOv8n и Faster R-CNN. Выбор этих архитектур обусловлен их высокой эффективностью в решении задач обнаружения и распознавания объектов на изображениях. Решение поставленных задач потребовало реализации следующих этапов: сбора и подготовки исходного набора данных для моделирования, выбора необходимого инструментария для построения моделей, выбора архитектуры и обучения сверточных нейронных сетей, а также проведения экспериментальных исследований на базе построенных моделей. В качестве исходного набора данных выбран набор LISA, содержащий большое количество различных обучающих примеров в виде изображений размера 1280×960. Исходные данные были разделены на обучающую, валидационную (для контроля переобучения) и тестовую (для оценки адекватности моделей) выборки в пропорциях 80%, 10% и 10%. Ночные и дневные снимки были равномерно распределены между всеми выборками. Кроме того, для аугментации исходных данных применялись геометрические преобразования и изменения изображения на уровне пикселей: поворот на небольшой угол, обрезка, масштабирование, изменение яркости и насыщенности изображения. Итоговое количество изображений составило 43107, включая 34485 примеров для обучения моделей, 4311 – для их валидации и 4311 – для тестирования. В качестве языка программирования выбран Python. При обучении значение функции потерь для сети Faster R-CNN составило 0,11, а для YOLOv8n – 0,25. При этом обе модели показали приемлемые результаты при распознавании как ближних, так и дальних объектов. При этом наиболее эффективной оказалась модель YOLOv8n. Она незначительно уступает в точности, однако примерно в 5,5 раз быстрее производит распознавание сигналов светофора по сравнению с Faster R-CNN. Это позволяет использовать ее в режиме реального времени, например, в системах автономного управления транспортными средствами.

**R. N. Minnikhanov, A. S. Katasev, D. V. Kataseva,
V. Skibin**

NEURAL NETWORK CONVOLUTIONAL MODELS FOR TRAFFIC LIGHT DETECTION AND RECOGNITION

Keywords: traffic light signals, convolutional neural networks, object recognition, Faster R-CNN model, YOLOv8n model.

The article is devoted to the construction and study of convolutional neural network models for detection and recognition of traffic light signals. To solve these problems, various methods and algorithms are used, such as color filters, adaptive pattern matching, contour analysis, machine learning methods, computer vision algorithms. Many technology companies create systems for recognizing traffic light signals and road infrastructure elements. In this paper, a comparative analysis of two architectures of convolutional neural networks was carried out for recognizing traffic light signals: YOLOv8n and Faster R-CNN. The choice of these architectures is due to their high efficiency in solving problems of detecting and recognizing objects in images. The solution of the tasks required the implementation of the following stages: collecting and preparing the initial dataset for modeling, selecting the necessary tools for building models, selecting the architecture and training convolutional neural networks, as well as conducting experimental studies based on the constructed models. The LISA set was selected as the initial dataset, containing a large number of different training examples in the form of 1280 × 960 images. The source data was divided into training, validation (to control overfitting) and test (to assess the adequacy of the models) samples in the proportions of 80%, 10% and 10%. Night and daytime images were evenly distributed between all samples. In addition, geometric transformations and image changes at the pixel level were used to augment the source data: rotation by a small angle, cropping, scaling, changing the brightness and saturation of the image. The final number of images was 43107, including 34485 examples for training the models, 4311 for their validation and 4311 for testing. Python was chosen as the programming language. During training, the loss function value for the Faster R-CNN network was 0.11, and for YOLOv8n it was 0.25. At the same time, both models showed acceptable results in recognizing both near and far objects. At the same time, the YOLOv8n model was the most effective. It is slightly inferior in accuracy, but it recognizes traffic lights approximately 5.5 times faster than Faster R-CNN. This allows it to be used in real-time, for example, in autonomous vehicle control systems.

Введение

В современном мире стремительными темпами развиваются интеллектуальные транспортные системы [1-3]. Разработка таких систем является трудоемкой задачей, включающей в себя, в частности, распознавание дорожных знаков [4, 5], дорожной разметки [6, 7] и сигналов светофора [8] в режиме реального времени для принятия решений [9].

Распознавание сигналов светофора является одним из наиболее важных функционалов в интеллектуальных системах для беспилотных автомобилей [10], что позволяет повышать безопасность водителей и своевременно предотвращать дорожно-транспортные происшествия. Одним из преимуществ беспилотных автомобилей является то, что, в отличие от людей, они не подвержены усталости, стрессу и эмоциям [11]. Автономные системы можно использовать также, когда водитель сам управляет транспортным средством, а в чрезвычайных ситуациях система берет управление на себя, например, когда водитель теряет сознание. Однако для этого необходимо собирать дополнительные сведения о состоянии человека (пульс, температура тела и др.) с использованием различных датчиков.

Кроме этого, решение данной задачи можно интегрировать в умные города [12] и технологию Интернета вещей [13]. Анализируя сигналы светофора с камер наблюдений, можно оптимизировать движение транспортного потока, что способствует уменьшению пробок и разгрузке транспортных путей. Для оптимизации потока автотранспортных средств необходимо скорректировать время отображения красного и зеленого сигналов светофора. Следовательно, задача обнаружения и распознавания сигналов светофора является актуальной.

Обзор подходов и систем для распознавания сигналов светофора

Для распознавания сигналов светофора используются различные алгоритмы и методы [10, 14-16]: цветовые фильтры, сопоставление адаптивных шаблонов, контурный анализ, методы машинного обучения, алгоритмы компьютерного зрения и т.д. Так, например, в работе [17] описан подход на основе объединения нисходящих и восходящих процессов марковской цепи Монте-Карло. Алгоритм вычисляет края светофора на цветном изображении, представляя светофор в виде совокупности примитивных геометрических фигур: прямоугольников и кругов. Затем найденные границы используются для выделения шаблонов при фильтрации для нахождения горячих точек на изображении. Для быстрого определения горячих точек используется метод обнаружения сигнала минимального риска. После этого из изображения выделяются области со светофорами и марковская цепь Монте-Карло производит распознавание сигнала светофора. Однако, данный подход показывает низкие результаты для светофора с дополнительными секциями.

В [18] используется функция Хаара для классификации сигналов светофора. На первом шаге используется $YCbCr$ представление изображения с видекамеры для детектора потенциальных свето-

форов: если $Cr < 122$ и $Cb > 120$, то это зеленый сигнал; если $Cr > 145$, то это красный сигнал. Для получения корректного результата используются CMOS-сенсоры с высоким динамическим диапазоном. Затем изображение размывается и сегментируется при помощи анализа связанных компонентов. На втором шаге используется фильтр формы, который удаляет шумы на изображении по определенным критериям. На последнем шаге применяется алгоритм адаптивной многоклассовой классификации, использующий функцию Хаара. Недостатком является то, что данный метод ошибочно принимает сигнал автомобильной фары за сигнал светофора в ночное время суток.

В исследовании [19] распознавание осуществляется при помощи адаптивных шаблонов. Вначале алгоритм в оттенках серого анализирует изображение, где обнаружение точечного света происходит при помощи морфологического оператора «цилиндр», позволяющего определить яркие области на изображении. На данном этапе могут присутствовать ложные предсказания, которые будут отсеяны позднее. Далее сопоставляются заранее подготовленные адаптивные геометрические и алгоритмические шаблоны с полученными на предыдущем шаге областями с потенциальными светофорами. После этого происходит простая фильтрация, где определяется цвет сигнала светофора. Из недостатков данного подхода можно отметить то, что он плохо распознает дальние светофоры.

В [20] используется HSV-преобразование и контурный анализ. На первом этапе увеличивается яркость изображения. На втором этапе изображение сегментируется и применяется морфологическая обработка (коррозия и расширение изображения) для извлечения регионов интереса и очистки от шума. На последнем этапе посредством оператора Кэнни определяется контур объекта и извлекается светофор. Данный метод плохо распознает сигналы светофора в условиях недостаточной освещенности.

В работе [21] применяется двоично-семантическая сегментация для поиска регионов интереса. Для семантической сегментации используется сверточная нейронная сеть (СНС) на основе E-Net, определяющая интересующие области за один проход, что позволяет использовать меньше памяти. Для классификации используется специальная СНС с тремя фильтрами и несколькими полностью связными слоями. Модель показывает хорошие результаты при распознавании сигналов светофора и снижает технические требования к оборудованию.

В настоящее время многие компании создают собственные системы для распознавания сигналов светофора и элементов дорожной инфраструктуры. Примерами таких систем являются Traffic Light and Stop Sign Control и Traffic Sign Recognition.

Traffic Light and Stop Sign Control – система обнаружения и реагирования на сигналы светофора и стоп-знаки, созданная компанией Tesla. Ее можно включить при круиз-контроле или при полностью автономном управлении автомобилем. Принцип работы системы заключается в том, что транспортное средство замедляется или полностью останавли-

вается перед светофором или стоп-линией, после чего водитель должен подтвердить дальнейшее движение, нажав на рычаг привода. Для принятия решения анализируется видеопоток с нескольких камер, что позволяет получить актуальную и полную картину дорожной обстановки.

Система Traffic Sign Recognition впервые появилась в 2008 году для автомобилей модели Opel Insignia. Позже эта система использовалась в BMW 7 серии и Mercedes-Benz. Технология позволяет определять знаки дорожного движения (ограничение скорости, поворот налево, парковка запрещена). Если обнаружен знак ограничения скорости, то на приборной панели транспортного средства будет присутствовать информация о максимально допустимой скорости до тех пор, пока не появится другое ограничение скорости.

В данной работе проведено сравнение двух архитектур: YOLOv8n [22, 23] и Faster R-CNN [24, 25]. Выбранные модели, как правило, показывают высокие результаты в решении задач обнаружения и распознавания объектов [26-29].

Сбор и подготовка данных для нейросетевого моделирования

Для распознавания сигналов светофора в сети Интернет доступны следующие наборы изображений [10]: LaRa, LISA, BSTLD, BDD100K и DTLД. Основные характеристики этих наборов данных представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные характеристики рассмотренных наборов данных

Table 1 – Main characteristics of the considered datasets

Набор данных	Число изображений	Разрешение изображения	Число объектов	Число классов
LaRa	11179	640×480	9168	4
LISA	43007	1280×960	113888	7
BSTLD	13427	1280×720	24242	14
BDD100K	100000	1280×720	н/д	10
DTLD	40979	2048×1024	292245	620

В качестве основного набора данных в работе выбран набор LISA, поскольку размер изображений и их количество в данном наборе оптимально. Кроме того, он содержит разнообразные сцены, в частности, различные погодные условия (солнце, дождь), различные времена суток (день, ночь) и объекты, похожие на сигналы светофора (фары автомобилей). Этого достаточно для репрезентативности выборок и построения адекватных нейросетевых моделей. В набор были также добавлены собственные изображения в количестве 100 штук.

На вход нейронным сетям подавались изображения размера 1280×960. Таблица исходных данных содержала 10 столбцов, на основе которых определяется местоположение и сигнал светофора:

- filename – имя файла;

- annotation tag – класс объекта («go», «go left», «go forward», «warning», «waning left», «stop», «stop left»);

- upper left corner X – координата X верхнего левого угла ограничивающей рамки светофора;

- upper left corner Y – координата Y верхнего левого угла ограничивающей рамки светофора;

- lower right corner X – координата X правого нижнего угла ограничивающей рамки светофора;

- lower right corner Y – координата Y правого нижнего угла ограничивающей рамки светофора;

- origin file – относительный путь к видеофайлу;

- origin frame number – номер кадра на видео;

- origin track – путь к видеофайлу;

- origin track frame number – номер кадра на видеопоследовательности.

Для обработки и анализа файлов был написан скрипт на языке Python. Из данных были удалены избыточные и ненужные столбцы исходной таблицы: origin file, origin track, origin track frame number и origin frame number.

При обработке данных было произведено изменение наименований и сокращение количества классов объектов. Классы «go», «go left», «go forward» были заменены классом «green» (номер класса 1). Классы «warning», «waning left» были заменены классом «yellow» (номер класса 2). Классы «stop», «stop left» – классом «red» (номер класса 3).

Исходные данные были разделены на обучающую, валидационную (для контроля переобучения) и тестовую (для оценки адекватности построенной модели) выборки в пропорциях 80%, 10% и 10%. Ночные и дневные снимки были равномерно распределены между выборками.

При обработке данных также был изменен формат для определения местоположения светофора на изображении: вместо координат углов ограничивающей рамки использовались ее центр, ширина и высота, нормализованные на отрезке [0; 1]. Аннотирование сигналов светофора происходило на платформе Roboflow, предоставляющей удобный пользовательский интерфейс для работы с наборами изображений [30]. Итоговое количество изображений составило 43107, где обучающая выборка содержала 34485, валидационная – 4311 и тестовая – 4311 примеров.

В работе для аугментации данных [31, 32] применялись геометрические преобразования и изменения изображения на уровне пикселей [33]: поворот на небольшой угол, обрезка, масштабирование, изменение яркости и насыщенности изображения, что повысило точность распознавания изображений.

Построение нейросетевых моделей

В качестве основного языка программирования выбран Python. Также выбраны следующие библиотеки и фреймворки [34]: PyTorch, NumPy, Pandas, Scikit-learn, OpenCV, Pillow, Matplotlib и Tkinter.

Для работы с глубокими сетями выбран фреймворк с открытым исходным кодом PyTorch, созданный на базе библиотеки Torch для языка программирования Lua, использующийся для компьютерного зрения, обработки естественного языка и обуче-

ния с подкреплением в крупных технологических компаниях. PyTorch позволяет производить тензорные вычисления на графическом ускорителе с использованием технологии CUDA от Nvidia.

В сравнении с TensorFlow, PyTorch поддерживает динамические вычислительные узлы, имеет хорошую документацию и предоставляет удобный открытый интерфейс для разработчиков.

В работе рассматривались две архитектуры сверточных нейронных сетей [35]: Faster R-CNN и YOLOv8n. Для повышения точности моделей при их обучении использовалась пакетная нормализация [36, 37]. Суть метода заключается в том, чтобы нормализовать данные (нулевое математическое ожидание и единичная дисперсия) и подать их на вход при обучении нейронной сети [38]. Обычно размер пакета равен некоторой степени числа 2.

При обучении Faster R-CNN размер пакета составлял 8, а для YOLOv8n – 32, так как модель является более легковесной. Количество эпох для Faster R-CNN – 5, для YOLOv8n – 100. Время, затраченное на обучение для Faster R-CNN, составило 5 часов, для YOLOv8n – 3,5 часа.

На рисунках 1 и 2 показаны графики функций потерь на обучающей (train) и валидационной (validation) выборках данных для построенных моделей.

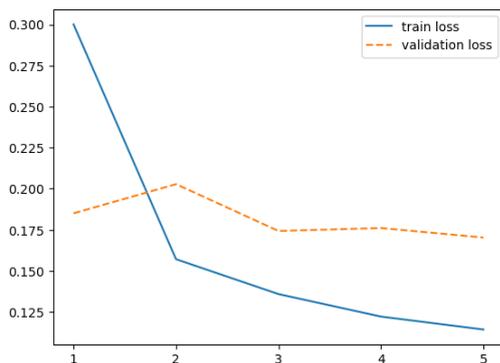


Рис. 1 – Графики функций потерь при обучении сети Faster R-CNN

Fig. 1 – Graphs of the loss functions during training of the Faster R-CNN network

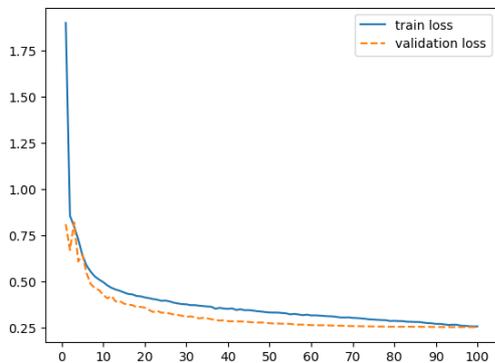


Рис. 2 – Графики функций потерь при обучении сети YOLOv8n

Fig. 2 – Graphs of loss functions during training of YOLOv8n network

Из рисунков видно, что для выбранных нейронных сетей установлено оптимальное количество эпох для обучения, так как графики функций потерь вышли на плато. Кроме того, видно, что модели не переобучились [39, 40]. На последней эпохе на обучающей выборке значение функции потерь для сети Faster R-CNN составило 0,11, а для YOLOv8n – 0,25.

Оценка адекватности построенных нейросетевых моделей

Для оценки адекватности работы моделей [41, 42] использовалась тестовая выборка, состоящая из 4311 изображений. На рисунках 3 и 4 представлены результаты тестирования моделей.

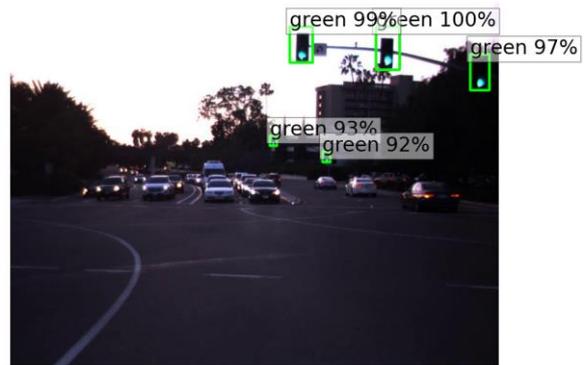


Рис. 3 – Пример распознавания сигналов светофора моделью Faster R-CNN

Fig. 3 – An example of traffic light signal recognition by the Faster R-CNN model



Рис. 4 – Пример распознавания сигналов светофора моделью YOLOv8n

Fig. 4 – An example of traffic light signal recognition by the YOLOv8n model

Из рисунков видно, что обе построенные модели корректно распознают сигналы светофора, однако модель Faster R-CNN делает более точные расчеты. Модели показывают приемлемые результаты как при распознавании ближних объектов, так и объектов, расположенных вдали.

В таблице 2 представлены рассчитанные значения метрик точности, полноты и F1-меры [43] для модели Faster R-CNN.

Таблица 2 – Значения метрик качества классификации для модели Faster R-CNN

Table 2 – Classification quality metrics values for Faster R-CNN model

Сигналы \ Метрики	Точность	Полнота	F1-мера
Красный сигнал	0,936	0,938	0,937
Желтый сигнал	0,885	0,871	0,878
Зеленый сигнал	0,914	0,899	0,906

Значения соответствующих метрик для модели YO-LOv8n представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения метрик качества классификации для модели YOLOv8n

Table 3 – Classification quality metrics values for the YOLOv8n model

Сигналы \ Метрики	Точность	Полнота	F1-мера
Красный сигнал	0,937	0,921	0,929
Желтый сигнал	0,878	0,884	0,881
Зеленый сигнал	0,907	0,903	0,905

Из таблиц видно, что модели хорошо распознают все сигналы светофора. Значение усредненной по классам метрики F1-мера для модели Faster R-CNN составляет 0,907, а для модели YOLOv8n – 0,905. Следовательно, модели являются адекватными.

Модель Faster RCNN имеет метрику mAP50 = 0,966, а YOLOv8n – 0,955. Следовательно, модель Faster RCNN более точно распознает сигналы светофора. Размер модели Faster R-CNN составляет примерно 158 Мб, а YOLOv8n – 5,93 Мб.

При условии, что для распознавания используется графический ускоритель RTX 2060 Super, если на вход моделям подавать видеопоток, то модель Faster R-CNN будет иметь скорость распознавания 10 кадров в секунду, а модель YOLOv8n – 55.

Анализируя характеристики и значения метрик для построенных моделей, наиболее эффективной является модель YOLOv8n. Она незначительно уступает в точности, однако в 5,5 раз быстрее производит распознавание. При этом модель в 27 раз меньше по объему, чем Faster R-CNN, однако для обеих моделей нужны производительные графические чипы для быстрого распознавания.

В целом при построении моделей СНС следует учитывать, что изображения, имеющие большой размер, сильно нагружают графический процессор. При этом изображения меньших размеров уменьшают точность распознавания. Если СНС используется в режиме реального времени, то необходимо уменьшать размер изображения, подаваемого на ее вход, что повысит скорость работы, но незначительно снизит точность распознавания.

Заключение

Проведенное исследование показало, что обе построенные модели являются адекватными, однако различаются по своим характеристикам. Модель YOLOv8n, несмотря на то, что менее точна по срав-

нению с моделью Faster R-CNN, однако превосходит ее по другим показателям: по скорости работы и по объему. Поэтому в качестве наиболее эффективной модели целесообразно использовать именно эту нейронную сеть. В дальнейшем модель можно обобщить на случай распознавания большего количества объектов дорожной инфраструктуры [44] и использовать, например, в составе мобильного приложения или интеллектуальной системы поддержки принятия решений для оперативного оповещения водителя о ситуации на дороге.

Литература

1. V.N. Voronin, A.A. Bimbinov, A.L. Blagodir, *Journal of Siberian Federal University. Humanities and Social Sciences*, **14**, 5, 611-620 (2021).
2. С.В. Плетнев, А.В. Ференец, *Вестник НЦБЖД*, 3 (29), 47-49 (2016).
3. М.Е. Елисеев, Е.Д. Галкина, Л.Н. Мазунова, *Труды НГТУ им. П.Е. Алексеева*, 1 (132), 14-23 (2021).
4. А.И. Сабиров, А.С. Катасёв, М.В. Дагаева, *Компьютерные исследования и моделирование*, **13**, 2, 429-435 (2021).
5. С.Ю. Пчелинцев, О.А. Ковалева, *Информационные технологии*, **28**, 8, 424-428 (2022).
6. М.В. Мухортов, В.В. Евграфов, *Труды НАМИ*, 1 (276), 45-54 (2019).
7. М.П. Шлеймович, М.В. Дагаева, А.С. Катасёв, С.А. Ляшева, М.В. Медведев, *Компьютерные исследования и моделирование*, **10**, 3, 369-376 (2018).
8. О.А. Пырнова, Р.С. Зарипова, *International Journal of Advanced Studies*, **12**, 3-2, 46-51 (2022).
9. С.В. Воронов, Р.Н. Мухометзянов, *Автоматизация процессов управления*, 2 (52), 105-111 (2018).
10. Р.М. Шакирзянов, *Вестник Воронежского государственного университета*, **16**, 6, 25-33 (2020).
11. А.М. Ахметвалеев, А.С. Катасёв, *Компьютерные исследования и моделирование*, **10**, 3, 285-293 (2018).
12. А.И. Bogomolov, V.P. Nevezhin, *Modern Information Technologies and IT-Education*, **18**, 4, 846-854 (2022).
13. U.A. Vishniakou, A.H. Al-Masri, *System Analysis and Applied Information Science*, 2, 11-16 (2020).
14. А.С. Катасёв, Ч.Ф. Ахатова, *Программные продукты и системы*, 3, 6-12 (2011).
15. И.В. Бадыков, И.Ю. Мышкина, Л.Ю. Грудцына, *Научно-технический вестник Поволжья*, 5, 12-14 (2019).
16. А.О. Баринаева, Д.В. Катасёва, А.С. Катасёв, *Вестник Технологического университета*, **23**, 10, 75-78 (2020).
17. Z. Tu, *International Archives of ISPRS*, **33**, 2, 294-298 (2000).
18. H.K. Kim, *International Journal of Electrical and Computer Engineering*, **5**, 11, 1429-1432 (2011).
19. R. Charette, F. Nashashibi, *Intelligent Robots and Systems*, 5, 333-338 (2009).
20. U.R. Xamdamov, F.A. Muradov, M.A. Umarov, I.M. Boynazarov, *Computational and Applied Mathematics Problems*, 3(41), 156-172 (2022).
21. H.K. Kim, *Sensors*, **19**, 7, 170-182 (2019).
22. Q. Liu, W. Huang, X. Duan, J. Wei, T. Hu, J. Yu, J. Huang, *Electronics*, **12**, 18, 3892 (2023).
23. А.О. Евсеева, А.С. Катасёв, Д.В. Катасёва, *Информация и безопасность*, **19**, 4, 535-538 (2016).
24. W. Xichen, P. Fulun, Li. Yexun, Zh. Junju, *Journal of Applied Optics*, **45**, 2, 346-353 (2024).
25. О.А. Пырнова, М.Г. Кузнецов, Д.П. Никоноров, *Научно-технический вестник Поволжья*, 12, 369-372 (2023).
26. Н.Н. Зиятдинов, Л.М. Дмитриева, А.Е. Сержкина, М.Е. Дмитриев, *Вестник Технологического университета*, **18**, 2, 357-361 (2015).

27. Ю.Н. Воробьёва, Д.В. Катасёва, А.С. Катасёв, А.П. Кирпичников, *Вестник Технологического университета*, **21**, 2, 94-98 (2018).
28. Д.В. Катасёва, А.О. Барина, *Вестник Технологического университета*, **25**, 2, 67-70 (2022).
29. С.В. Новикова, Р.И. Ибят, А.А. Валиев, Э.Ш. Кремлева, *Математические методы в технике и технологиях - ММТТ*, **6** (65), 128-131 (2014).
30. Q. Chen, I.E. Grossmann, N.N. Ziyatdinov, I.I. Emel'yanov, *Computers & Chemical Engineering*, **142**, 107042 (2020).
31. А.С. Катасёв, Д.В. Катасёва, А.П. Кирпичников, Я.Е. Семёнов, *Вестник Технологического университета*, **18**, 15, 217-220 (2015).
32. О.А. Пырнова, Р.С. Зарипова, *Информационные технологии в строительных, социальных и экономических системах*, **2** (20), 101-102 (2020).
33. S. Kumar, T. Arif, G. Ahamad, A.A. Chaudhary, M.A.M. Ali, A. Islam, *Discover Applied Sciences*, **6**, 5, 261-268 (2024).
34. A. Sadli, *International Journal of Management Science and Information Technology*, **2**, 2, 21-31 (2022).
35. А.С. Катасёв, Д.В. Катасёва, А.П. Кирпичников, *Вестник Технологического университета*, **18**, 11, 173-176 (2015).
36. Г.М. Островский, Н.Н. Зиятдинов, Ф.У. Мустафина, *Теоретические основы химической технологии*, **47**, 6, 646-655 (2013).
37. Д.Л. Юнани, М.В. Медведев, А.П. Кирпичников, *Вестник Технологического университета*, **22**, 7, 174-178 (2019).
38. I.I. Ismagilov, S.F. Khasanova, A.S. Katasev, D.V. Kataseva, *Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems*, **10**, 10 Special Issue, 1723-1728 (2018).
39. G.M. Ostrovsky, N.N. Ziyatdinov, T.V. Lapteva, *Chemical Engineering Science*, **65**, 7, 2373-2381 (2010).
40. Н.Р. Кашапов, А.С. Катасёв, Д.В. Катасёва, *Информация и безопасность*, **19**, 4, 555-558 (2016).
41. А.Р. Абдулхаков, А.С. Катасёв, А.П. Кирпичников, *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 23, 389-392 (2014).
42. С.В. Новикова, *Известия высших учебных заведений. Авиационная техника*, **2**, 101-107 (2016).
43. М.В. Дагаева, Д.В. Катасёва, А.С. Катасёв, А.П. Кирпичников, *Вестник Технологического университета*, **21**, 2, 148-154 (2018).
44. I.I. Ismagilov, A.A. Murtazin, D.V. Kataseva, A.S. Katasev, A.O. Barinova, *Caspian Journal of Environmental Sciences*, **18**, 5, 615-621 (2020).
9. S.V. Voronov, R.N. Mukhometzyanov, *Automation of control processes*, **2** (52), 105-111 (2018).
10. R.M. Shakirzyanov, *Bulletin of the Voronezh State University*, **16**, 6, 25-33 (2020).
11. A.M. Akhmetvaleev, A.S. Katasev, *Computer Research and Modeling*, **10**, 3, 285-293 (2018).
12. A.I. Bogomolov, V.P. Nevezhin, *Modern Information Technologies and IT-Education*, **18**, 4, 846-854 (2022).
13. U.A. Vishniakou, A.H. Al-Masri, *System Analysis and Applied Information Science*, **2**, 11-16 (2020).
14. A.S. Katasev, Ch.F. Akhatova, *Software products and systems*, **3**, 6-12 (2011).
15. I.V. Badykov, I.Yu. Myshkina, L.Yu. Grudtsina, *Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region*, **5**, 12-14 (2019).
16. A.O. Barinova, D.V. Kataseva, A.S. Katasev, *Herald of Technological University*, **23**, 10, 75-78 (2020).
17. Z. Tu, *International Archives of ISPRS*, **33**, 2, 294-298 (2000).
18. H.K. Kim, *International Journal of Electrical and Computer Engineering*, **5**, 11, 1429-1432 (2011).
19. R. Charette, F. Nashashibi, *Intelligent Robots and Systems*, **5**, 333-338 (2009).
20. U.R. Xamdamov, F.A. Muradov, M.A. Umarov, I.M. Boynazarov, *Computational and Applied Mathematics Problems*, **3**(41), 156-172 (2022).
21. H.K. Kim, *Sensors*, **19**, 7, 170-182 (2019).
22. Q. Liu, W. Huang, X. Duan, J. Wei, T. Hu, J. Yu, J. Huang, *Electronics*, **12**, 18, 3892 (2023).
23. A.O. Evseeva, A.S. Katasev, D.V. Kataseva, *Information and Security*, **19**, 4, 535-538 (2016).
24. W. Xichen, P. Fulun, Li. Yexun, Zh. Junju, *Journal of Applied Optics*, **45**, 2, 346-353 (2024).
25. O.A. Pynova, M.G. Kuznetsov, D.P. Nikonorov, *Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region*, **12**, 369-372 (2023).
26. N.N. Ziyatdinov, L.M. Dmitrieva, A.E. Serezhkina, M.E. Dmitriev, *Herald of Technological University*, **18**, 2, 357-361 (2015).
27. Yu.N. Vorobyova, D.V. Kataseva, A.S. Katasev, A.P. Kirpichnikov, *Herald of Technological University*, **21**, 2, 94-98 (2018).
28. D.V. Kataseva, A.O. Barinova, *Herald of Technological University*, **25**, 2, 67-70 (2022).
29. S.V. Novikova, R.I. Ibyatov, A.A. Valiev, E.Sh. Kremleva, *Mathematical Methods in Engineering and Technology - MMTT*, **6** (65), 128-131 (2014).
30. Q. Chen, I.E. Grossmann, N.N. Ziyatdinov, I.I. Emel'yanov, *Computers & Chemical Engineering*, **142**, 107042 (2020).
31. A.S. Katasev, D.V. Kataseva, A.P. Kirpichnikov, Ya.E. Semenov, *Herald of Technological University*, **18**, 15, 217-220 (2015).
32. О.А. Пырнова, Р.С. Зарипова, *Information technologies in construction, social and economic systems*, **2** (20), 101-102 (2020).
33. S. Kumar, T. Arif, G. Ahamad, A.A. Chaudhary, M.A.M. Ali, A. Islam, *Discover Applied Sciences*, **6**, 5, 261-268 (2024).
34. A. Sadli, *International Journal of Management Science and Information Technology*, **2**, 2, 21-31 (2022).
35. A.S. Katasev, D.V. Kataseva, A.P. Kirpichnikov, *Herald of Technological University*, **18**, 11, 173-176 (2015).
36. G.M. Ostrovsky, N.N. Ziyatdinov, F.U. Mustafina, *Theoretical Foundations of Chemical Technology*, **47**, 6, 646-655 (2013).
37. D.L. Yunani, M.V. Medvedev, A.P. Kirpichnikov, *Herald of Technological University*, **22**, 7, 174-178 (2019).
38. I.I. Ismagilov, S.F. Khasanova, A.S. Katasev, D.V. Kataseva, *Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems*, **10**, 10, 1723-1728 (2018).

References

1. V.N. Voronin, A.A. Bimbinov, A.L. Blagodir, *Journal of Siberian Federal University. Humanities and Social Sciences*, **14**, 5, 611-620 (2021).
2. S.V. Pletnev, A.V. Ferenets, *Bulletin of the National Central Railways*, **3** (29), 47-49 (2016).
3. M.E. Eliseev, E.D. Galkina, L.N. Mazunov, *Proceedings of NSTU im. R.E. Alekseeva*, **1** (132), 14-23 (2021).
4. A.I. Sabirov, A.S. Katasev, M.V. Dagaeva, *Computer Research and Modeling*, **13**, 2, 429-435 (2021).
5. S.Yu. Pchelintsev, O.A. Kovaleva, *Information Technologies*, **28**, 8, 424-428 (2022).
6. M.V. Mukhortov, V.V. Evgrafov, *Proceedings of NAMI*, **1** (276), 45-54 (2019).
7. M.P. Shleimovich, M.V. Dagaeva, A.S. Katasev, S.A. Lyasheva, M.V. Medvedev, *Computer Research and Modeling*, **10**, 3, 369-376 (2018).
8. О.А. Пырнова, Р.С. Зарипова, *International Journal of Advanced Studies*, **12**, 3-2, 46-51 (2022).

39. G.M. Ostrovsky, N.N. Ziyatdinov, T.V. Lapteva, *Chemical Engineering Science*, **65**, 7, 2373-2381 (2010).
40. N.R. Kashapov, A.S. Katasev, D.V. Kataseva, *Information and Security*, **19**, 4, 555-558 (2016).
41. A.R. Abdulhakov, A.S. Katasev, A.P. Kirpichnikov, *Herald of Kazan Technological University*, **17**, 23, 389-392 (2014).
42. S.V. Novikova, *News of Higher Educational Institutions. Aviation Technology*, **2**, 101-107 (2016).
43. M.V. Dagaeva, D.V. Kataseva, A.S. Katasev, A.P. Kirpichnikov, *Herald of Technological University*, **21**, 2, 148-154 (2018).
44. I.I. Ismagilov, A.A. Murtazin, D.V. Kataseva, A.S. Katasev, A.O. Barinova, *Caspian Journal of Environmental Sciences*, **18**, 5, 615-621 (2020).

© **Р. Н. Минниханов** – д-р. техн. наук, профессор, Президент Академии наук Республики Татарстан, директор ГБУ «Безопасность дорожного движения», Казань, Россия, Priemnaya.Minnihanov@tatar.ru; **А. С. Катасёв** – д-р техн. наук, профессор кафедры Систем информационной безопасности (СИБ), Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева (КНИТУ им. А.Н. Туполева), профессор кафедры Цифровых систем и моделей, Казанский государственный энергетический университет, ASKatasev@kai.ru; **Д. В. Катасёва** – канд. техн. наук, доцент кафедры СИБ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, dvkataseva@kai.ru; **В. Скибин** – магистрант кафедры СИБ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, vladskibin@bk.ru.

© **R. N. Minnikhanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, President of Tatarstan Academy of Sciences, Director of the SBI Road Safety, Kazan, Russia, Priemnaya.Minnihanov@tatar.ru; **A. S. Katasev** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of Information Security Systems (ISS) department, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev (KNRTU named after A.N. Tupolev), Professor of Digital Systems and Models department, Kazan State Energy University, ASKatasev@kai.ru; **D. V. Kataseva** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the ISS department, KNRTU named after A.N. Tupolev, dvkataseva@kai.ru; **V. Skibin** – Master-student of the ISS department, KNRTU named after A.N. Tupolev, vladskibin@bk.ru.

С. И. Носков, С. В. Беляев

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ОЦЕНИВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ПОСТРОЕНИИ РЕГРЕССИОННЫХ МОДЕЛЕЙ

Ключевые слова: регрессионная модель, идентификация параметров, метод уступок, методы наименьших модулей и антиробастного оценивания, задача линейного программирования, химическая промышленность.

В работе дан краткий обзор публикаций по применению в силу различных причин формального и (или) содержательного характера нескольких специализированных методов, в том числе для оценивания параметров, при разработке одной регрессионной модели. В частности, рассмотрены: новая модифицированная двухпараметрическая оценка параметров регрессионной модели, основанная на предварительной информации для вектора параметров, чтобы обойти проблему мультиколлинеарности; методы оценки параметров обыкновенных дифференциальных уравнений, основанные на подходе локального сглаживания и принципе псевдонаименьших квадратов в рамках погрешности измерения в регрессионных моделях; улучшенные стратегии оценки для матрицы параметров в многомерной множественной регрессии при общем и естественном линейном ограничении; исследование свойств малой выборки для трех различных методов оценивания параметров регрессионных моделей с коррелированными бинарными откликами; методологические и теоретические подходы для моделей с переменными коэффициентами. Разработан алгоритмический способ последовательного использования нескольких методов оценивания неизвестных параметров в общем случае нелинейной регрессионной модели, основанный на применении известного в теории принятия решений метода уступок. Базисным условием его привлечения является возможность упорядочения методов идентификации (а, значит, и соответствующих функций потерь) по предпочтительности, основанного на опыте, знаниях, индивидуальных пристрастиях исследователя и свойствах обрабатываемой выборки данных. Этот способ предполагает решение нескольких оптимизационных задач. При использовании методов наименьших модулей и антиробастного оценивания их последовательное применение приводит к необходимости решения двух задач линейного программирования. Построены четыре версии линейной регрессионной модели развития химической промышленности Российской Федерации. В качестве единственной независимой переменной задействован объем прямых инвестиций в отрасль.

S. I. Noskov, S. V. Belyaev

CONSISTENT APPLICATION OF PARAMETER ESTIMATION METHODS IN THE CONSTRUCTION OF REGRESSION MODELS

Key words: regression model, parameter identification, concession method, least absolute value and antirobust estimation methods, linear programming problem, chemical industry.

The paper provides a brief overview of publications on the application, due to various reasons of formal and (or) substantive nature, of several specialized methods, including those for estimating parameters, in developing a single regression model. In particular, the following are considered: a new modified two-parameter estimate of regression model parameters based on preliminary information for the parameter vector in order to circumvent the problem of multicollinearity; methods for estimating parameters of ordinary differential equations based on the local smoothing approach and the pseudo-least squares principle within the framework of measurement error in regression models; improved estimation strategies for the parameter matrix in multivariate multiple regression with general and natural linear constraints; a study of small sample properties for three different methods of estimating parameters of regression models with correlated binary responses; methodological and theoretical developments for models with variable coefficients. An algorithmic method for sequentially using several methods for estimating unknown parameters in the general case of a nonlinear regression model is developed, based on the application of the concession method, well known in decision theory. The basic condition for its use is the possibility of ordering identification methods (and, therefore, the corresponding loss functions) by preference, based on experience, knowledge, individual preferences of the researcher and the properties of the processed data sample. This method involves solving several optimization problems. When using the methods of least modules and anti-robust estimation, their consistent application leads to the need to solve two linear programming problems. Four versions of the linear regression model of development of the chemical industry of the Russian Federation are constructed. The volume of direct investments in the industry is used as the only independent variable.

Введение

При построении математических конструкций регрессионного типа для сложных объектов исследователи часто в силу различных причин формального и (или) содержательного характера вынуждены применять несколько специализированных методов, в том числе для оценивания параметров, при разработке одной модели. Так, в работе [1] утверждается, что в

гребневой регрессии параметр гребня или константа смещения играют важную роль в оценке параметров, и исследователи часто меняют ее несколько раз при построении одной модели. Предлагается новый метод выбора параметра гребня. Его эффективность оценивается и сравнивается с результатами имитационного исследования с точки зрения среднеквадратической ошибки. В [2] отмечается, что опасность выпадающих наблюдений, как в направлении зависимых, так и объясняющих

переменных, для регрессии заключается в том, что они могут оказать сильное неблагоприятное влияние на оценки параметров и остаться незамеченными. Поэтому были разработаны статистические методы, которые способны справляться с выпадающими наблюдениями, или обнаруживать их. В работе анализируется поведение выбросов в линейной регрессии и сравниваются некоторые надежные по отношению к выбросам методы с помощью имитационного исследования. В статье [3] предлагается новая модифицированная двухпараметрическая оценка параметров регрессионной модели, основанная на предварительной информации для вектора параметров, чтобы обойти проблему мультиколлинеарности. Эта новая оценка включает в себя особые случаи обычной оценки метода наименьших квадратов (МНК), гребневой оценки, оценки Лю, модифицированной гребневой оценки и модифицированной оценки Лю. Исследование [4] посвящено разработке методов оценки параметров обыкновенных дифференциальных уравнений, основанные на подходе локального сглаживания и принципе псевдонаименьших квадратов в рамках погрешности измерения в регрессионных моделях. Устанавливаются асимптотические свойства предлагаемой оценки.

В работе [5] предлагается обзор последних непараметрических методов оценки плотности и регрессионных функций. Описанные методы позволяют исследователю оценить регрессионную функцию или плотность без необходимости заранее указывать конкретную и, следовательно, потенциально неверную функциональную форму. Эти методы сравниваются с более популярными параметрическими альтернативами, в том числе с методом наименьших квадратов. В [6] рассматриваются улучшенные стратегии оценки для матрицы параметров в многомерной множественной регрессии при общем и естественном линейном ограничении. В контексте двух конкурирующих моделей, где одна включает все предикторы, а другая ограничивает переменные коэффициенты кандидатным линейным подпространством на основе априорной информации, необходимо оптимально объединить два метода оценки. В публикации [7] представлены результаты имитационного исследования, разработанного для оценки свойств малой выборки для трех различных методов оценивания параметров регрессионных моделей с коррелированными бинарными откликами. Рассматриваемые процедуры оценки включают: оценку максимального правдоподобия с использованием квадратуры Гаусса-Эрмита, методы обобщенных оценочных уравнений и подход MECOSA (анализ структуры среднего и ковариации), предложенный Шеперсом. В [8] сделан обзор существующих методологических и теоретических разработок для моделей с переменными коэффициентами и проведено обсуждение их расширений с некоторыми новыми разработками. Они предназначены для гибкой формы моделей с переменными коэффициентами, которая требует

сглаживания в различных пространствах ковариат и основана на методе гладкой обратной подгонки, признанным мощным средством подгонки структурных регрессионных моделей, что, как известно, освобождает от проклятия размерности.

Интересные в рамках данной проблематики результаты получены в работах: [9] (задача минимаксного оценивания в модели линейной регрессии при поэлементных ограничениях на ковариационную матрицу вектора случайных параметров), [10] (оценивание параметров регрессионной модели в случае, когда подвекторы вектора ошибок имеют многомерное эллиптическое распределение, а их ковариационные матрицы представлены в виде кронекерова произведения нескольких положительно определенных матриц), [11] (методы оценивания и тестирования моделей коинтеграции и коррекции ошибок), [12] (сочетание средств статистик Неймана-Пирсона и Байеса с интегральной визуализацией когнитивных образов для обработки многомерных данных астрономических наблюдений), [13] (задачи структурной и параметрической идентификации когнитивных моделей), [14] (исследование асимптотического поведения одношаговых взвешенных М-оценок, построенных по выборке независимых, необязательно одинаково распределенных, случайных величин).

Целью настоящей работы является применение известного в теории многокритериальной оптимизации метода уступок при оценивании неизвестных параметров в общем случае нелинейной регрессионной модели для обеспечения возможности последовательного использования нескольких методов идентификации.

Применение метода уступок при оценивании параметров регрессионной модели

Рассмотрим регрессионную модель (зависимость) вида [15]:

$$y_k = F(\alpha; x_{k1}, \dots, x_{km}) + \varepsilon_k, \quad k = \overline{1, n}, \quad (1)$$

где y – зависимая, а x_1, \dots, x_m – независимые переменные (предикторы), k – номер наблюдения, n – длина выборки, $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_1)$ – вектор оцениваемых параметров, $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$ – ошибки аппроксимации. При этом будем придерживаться рамок аппроксимационного (логико-алгебраического) подхода к анализу данных, не делая никаких предположений об их вероятностной природе. Аппроксимирующая вещественная функция F может иметь как линейный, так и существенно нелинейный характер.

В настоящее время в регрессионном анализе существует огромное количество методов идентификации вектора неизвестных параметров α модели (1) (см., например, краткий обзор в [16], а также [17, 18]). В частности, активно применяются методы поиска L_v -оценок, являющихся результатом минимизации функций потерь вида [19]:

$$J_v(\alpha) = \sum_{k=1}^n |\varepsilon_k|^v, \quad v \geq 1. \quad (2)$$

При $v = 2$ функция (2) соответствует МНК, при $v = 1$ – методу наименьших модулей (МНМ), при $v \rightarrow$

∞ - методу антиробастного оценивания (MAO) [16]. Отметим, что имеет место соотношение:

$$J_{\infty}(\alpha) = \max_{k=1, n} |\varepsilon_k|.$$

Пусть при построении модели (1) в распоряжении исследователя имеется P методов оценивания ее параметров, каждому из которых соответствует своя функция потерь $J^j(\alpha)$, $j = \overline{1, P}$. В качестве некоторых $J^j(\alpha)$ могут, в частности, использоваться функции $J_{\nu}(\alpha)$. При этом исследователь заинтересован в применении по возможности всех имеющихся в его арсенале методов. Это можно сделать, в том числе, путем применения метода множественного оценивания [20], состоящего в построении множества паретовских (недоминируемых) оценок.

Другой возможный и весьма эффективный способ «задействования» всех функций потерь при построении модели (1) может базироваться на привлечении известного в теории принятия решений метода уступок [21, 22]. Его суть заключается в следующем.

Пусть исследователь, исходя из своего опыта, знаний, индивидуальных пристрастий, а также свойств обрабатываемой выборки данных может все имеющиеся в его распоряжения методы идентификации параметров (а, значит, и соответствующие им функции потерь) упорядочить по предпочтению (убыванию значимости), например, следующим образом:

$$I^1(\alpha) \succcurlyeq I^2(\alpha) \succcurlyeq \dots \succcurlyeq I^P(\alpha),$$

где \succcurlyeq - отношение нестрогое предпочтения.

Реализация метода уступок заключается в организации итерационной процедуры, в рамках которой производится последовательная оптимизация каждой очередной функции потерь на множестве допустимых векторов, сформированном на предыдущей итерации. Формально эта процедура представима следующим образом.

Пусть $\bar{I}^1 = \min_{\alpha \in R^1} I^1(\alpha)$. Будем считать, что исследователь может назначить некоторую уступку $\delta^1 > 0$, на которую он может пойти по функции $I^1(\alpha)$ с тем, чтобы оптимизировать остальные функции потерь. Таким образом, формируется множество M^1 :

$$M^1 = \{\alpha \in R^1 \mid I^1(\alpha) \leq \bar{I}^1 + \delta^1\}.$$

После этого решается задача оптимизации:

$$\bar{I}^2 = \min_{\alpha \in M^1} I^2(\alpha),$$

назначается уступка $\delta^2 > 0$ и формируется множество M^2 :

$$M^2 = \{\alpha \in M^1 \mid I^2(\alpha) \leq \bar{I}^2 + \delta^2\}.$$

На последней итерации этой вычислительной процедуры решается задача оптимизации:

$$\alpha^* = \arg \min_{\alpha \in M^{P-1}} I^P(\alpha).$$

Если на некоторой j -ой операции множество M^j окажется недостаточно представительным, для последующей оптимизации следует попытаться скорректировать (увеличить) одну из уступок $\delta^1, \dots, \delta^{j-1}$ или последовательно несколько из них.

Таким образом, применение метода уступок позволяет обеспечить последовательную минимизацию каждой из P функций потерь на

сформированном множестве допустимых оценок параметров. Это позволяет в определенной мере отразить в итоговой оценке α^* привлекательные свойства всех P используемых методов идентификации.

Последовательное применение методов наименьших модулей и антиробастного оценивания при построении линейной регрессии

Пусть функция F линейна, $l=m$, и модель (1) поэтому приобретает форму:

$$y_k = \sum_{i=1}^m \alpha_i x_{ki} + \varepsilon_k, k = \overline{1, n}. \quad (3)$$

Пусть также при построении модели (3) исследователь намерен последовательно применить МНМ и MAO, т.е. $P=2$, $I^1(\alpha) = J_1(\alpha)$, $I^2(\alpha) = J_{\infty}(\alpha)$, $I^1(\alpha) \succcurlyeq I^2(\alpha)$. В этом случае реализация описанного выше метода уступок сводится к решению двух задач линейного программирования (ЛП).

Действительно, в соответствии с [16, 22] имеем:

$$\bar{I}^1 = \min_{(\alpha, u, v) \in H} \sum_{k=1}^n (u_k + v_k), \quad (4)$$

где

$$H = \{(\alpha, u, v) \mid \sum_{i=1}^m \alpha_i x_{ki} + u_k - v_k = y_k, k = \overline{1, n}, u_k \geq 0, v_k \geq 0, k = \overline{1, n}\}.$$

После назначения уступки $\delta^1 > 0$ окончательным решением задачи оценивания параметров регрессионной модели (3) будет вектор α^* :

$$\alpha^* = \arg \min_{(\alpha, u, v, r) \in M^1} (r + d \sum_{k=1}^n (u_k + v_k)), \quad (5)$$

где

$$M^1 = \{(\alpha, u, v, r) \mid \sum_{i=1}^m \alpha_i x_{ki} + u_k - v_k = y_k, k = \overline{1, n}, u_k + v_k \leq r, k = \overline{1, n}, \sum_{k=1}^n (u_k + v_k) \leq \bar{I}^1 + \delta^1, u_k \geq 0, v_k \geq 0, k = \overline{1, n}\},$$

d – малая положительная константа. Присутствие в целевой функции последней задачи второго слагаемого обеспечивает выполнение необходимого при сведении МНМ и MAO к задачам ЛП условия $u_k v_k = 0, k = \overline{1, n}$.

Построение линейной регрессионной модели развития химической промышленности Российской Федерации

Применим описанный выше способ последовательного применения методов оценивания параметров при построении линейной регрессионной модели развития химической промышленности Российской Федерации. Введем следующие обозначения:

y - объем отгруженных товаров собственного производства, выполненных работ и услуг собственными силами по видам экономической деятельности для химической промышленности, млн. руб.;

x - инвестиции в основной капитал по видам экономической деятельности для химической промышленности, млрд. руб.

В качестве информационной базы моделирования используем официальную статистику по выделенным показателям за 2003 – 2022 гг. [23–28] (табл. 1).

Таблица 1 – Статистические значения выделенных показателей

Table 1 – Statistical values of the selected indicators

Год	у	х
2003	453565	29.8
2004	571186	37
2005	672332	56.8
2006	764300	78.4
2007	944965	105.9
2008	1312181	135.6
2009	1061672	110.1
2010	1427273	112.9
2011	1812752	162.6
2012	1941784	212.3
2013	1886216	224.9
2014	2102321	261.5
2015	2766834	362.8
2016	2770635	367.8
2017	2742593	424.8
2018	3265833	484.6
2019	3280446	472.2
2020	3535705	480.6
2021	5263682	550.5
2022	5962482	731.3

Будем строить линейную модель:

$$y_k = \alpha_0 + \alpha_1 x_k + \varepsilon_k, k = \overline{1,20}. \quad (6)$$

Вначале сделаем это с помощью наиболее популярного в регрессионном анализе МНК:

$$y_k = 260135 + 7281.22x_k + \varepsilon_k, k = \overline{1,20}, \quad (7)$$

$$R = 0.943, F = 313.7, E = 9.2, \sum_{k=1}^{20} |\varepsilon_k| = 4657623.35, \max_{k=1,20} |\varepsilon_k| = 995236.17.$$

Здесь R и F – критерии множественной детерминации и Фишера, E – средняя относительная ошибка аппроксимации. Значения критериев адекватности модели (7) указывают на ее высокое качество.

Построим модель (6) с помощью МНМ, решив задачу ЛП (4):

$$y_k = 318742 + 6747.77 x_k + \varepsilon_k, k = \overline{1,20}, \quad (8)$$

$$E = 8.7, \sum_{k=1}^{20} |\varepsilon_k| = 4337367, \max_{k=1,20} |\varepsilon_k| = 1230291.2.$$

Применение метода антиробастного оценивания приводит к модели:

$$y_k = -272567.6 + 8766.93 x_k + \varepsilon_k, k = \overline{1,20}, \quad (9)$$

$$E = 9.8, \sum_{k=1}^{20} |\varepsilon_k| = 8446949.4, \max_{k=1,20} |\varepsilon_k| = 710054.$$

Наконец, применим метод уступок, назначив величину $\delta^1 = 43373.67$ (1% от $\sum_{i=1}^m |\varepsilon_k| = 4337367$) и решив задачу ЛП (5):

$$y_k = 302879.4 + 6882.21 x_k + \varepsilon_k, k = \overline{1,20}, \quad (10)$$

$$E = 8.9, \sum_{k=1}^{20} |\varepsilon_k| = 4380740.7, \max_{k=1,20} |\varepsilon_k| = 1172685.6.$$

Таким образом, все построенные варианты (7) – (10) модели (6) обладают весьма приемлемыми аппроксимационными качествами и могут

использоваться на практике. При этом вариант (10) является результатом последовательного применения МНМ и МАО путем реализации метода уступок и является своего рода компромиссом между ними.

Заметим, что метод уступок ранее применялся также при разработке способа разрешения альтернативности в оценках параметров регрессионных моделей [29].

Заключение

В работе предложен алгоритмический способ последовательного использования нескольких методов идентификации неизвестных параметров в общем случае нелинейной регрессионной модели, основанный на применении известного в теории решения многокритериальных задач метода уступок. Основной предпосылкой его привлечения является возможность упорядочения методов идентификации по предпочтительности. Этот способ предполагает решение серии оптимизационных задач. При использовании методов наименьших модулей и антиробастного оценивания их последовательное применение приводит к необходимости решения двух задач линейного программирования. Построены четыре варианта линейной регрессионной модели развития химической промышленности Российской Федерации.

Литература

1. V. Dorugade, D.N. Kashid. *Applied Mathematical Sciences*, **4**, 9, 447–456 (2010).
2. O.G. Alma. *Int. J. Contemp. Math. Sciences*, **6**, 9, 409-421 (2011).
3. A.F. Lukman, K. Ayinde, S.S. Kun, E.T. Adewuyi. *Modelling and Simulation in Engineering*, **2019**, 1, DOI: 10.1155/2019/6342702.
4. H. Liang, H. Wu. *Journal of the American Statistical Association*, **103**, 48, 1570-1583 (2008), DOI: 10.1198/016214508000000797.
5. J. DiNardo, J.L. Tobias. *Journal of Economic Perspectives*, **15**, 4, 11–28 (2001), DOI: 10.1257/jep.15.4.11.
6. S. Nkurunziza, S.E. Ahmed. *Statistica Neerlandica*, **65**, 4, 387-406 (2011), DOI: 10.1111/j.1467-9574.2011.00491.x.
7. M. Spiess, A. Hamerle. *Computational Statistics & Data Analysis*, **33**, 4, 439-455 (2000), DOI: 10.1016/S0167-9473(99)00065-1.
8. B.U. Park, E. Mammen, Y.K. Lee, E.R. Lee. *International Statistical Review*, **83**, 1, 36-64 (2015), DOI: 10.1111/insr.12029.
9. Е.Н. Платонов, К.В. Семенихин. *Автоматика и телемеханика*, **5**, 82-108 (2016).
10. В.И. Денисов, Д.В. Лисицин. *Сиб. журн. вычисл. матем.*, **5**, 3, 92-102 (2002).
11. Р.Ф. Энгл, К.У.Д. Грэнджер. *Прикладная эконометрика*, **2015**, 3, 106-135 (2015).
12. В.Л. Горохов, Ю.В. Барышев, Р. Teerikorpi, В.В. Витковский, С.И. Широков. *Мягкие измерения и вычисления*, **38**, 1, 28-59 (2021).
13. А.Г. Подвесовский, Р.А. Исаев. *International Journal of Open Information Technologies*, **7**, 6. 35-61 (2019), DOI: 10.26583/sv.12.4.01.
14. Ю.Ю. Линке. *Теория вероятностей и ее применения*, **62**, 3, 468-498 (2017), DOI: 10.4213/typ5122.
15. С.И. Носков. *Вестник Воронежского государственного университета*, **2**, 153-160 (2021), DOI: 10.17308/sait.2021.2/3511.

16. С.И. Носков. *Математическое моделирование*, **32**, 11, 70–78 (2020), DOI: 10.20948/mm-2020-11-06.
17. С.И. Носков, Е.С. Попов. *Вестник Технологического университета*, **27**, 3, 101-104 (2024).
18. С.И. Носков. *Вестник Технологического университета*, **25**, 10, 92-94 (2022).
19. Е.З. Демиденко. *Линейная и нелинейная регрессии*, Финансы и статистика, Москва, 1981. 302 с.
20. А.В. Баенхаева, М.П. Базилевский, С.И. Носков. *Фундаментальные исследования*, **2016**, 10, 9-14 (2016).
21. Я.Н. Ройтенберг. *Автоматическое управление*, Наука, Москва, 1978. 552 с.
22. С.И. Носков. *Технология моделирования объектов с нестабильным функционированием и неопределенностью в данных*, Облформпечать, Иркутск, 1996. 320 с.
23. *Промышленность России. 2005: Стат. сб.*, Росстат, Москва, 2006. 460 с.
24. *Промышленность России. 2010: Стат. сб.*, Росстат, Москва, 2010. 453 с.
25. *Промышленное производство в России. 2016: Стат. сб.*, Росстат, Москва, 2016. 347 с.
26. *Промышленное производство в России. 2019: Стат. сб.*, Росстат, Москва, 2019. 286 с.
27. *Промышленное производство в России. 2023: Стат. сб.*, Росстат, Москва, 2023. 259 с.
28. Промышленное производство [Электронный ресурс], URL: https://rosstat.gov.ru/enterprise_industrial (дата обращения 15.09.2024).
29. С.И. Носков. *Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе*, **4**, 154-162 (2023), DOI: 10.21685/2227-8486-2023-4-10.
8. B.U. Park, E. Mammen, Y.K. Lee, E.R. Lee. *International Statistical Review*, **83**, 1, 36-64 (2015), DOI: 10.1111/insr.12029.
9. E.N. Platonov, K.V. Semenikhin. *Automation and Telemechanics*, 2016, 5, 82-108 (2016).
10. V.I. Denisov, D.V. Lisitsyn. *Sib. J. Comput. Math.*, 5, 3, 92-102 (2002).
11. R.F. Engle, K.W.D. Granger. *Applied Econometrics*, 2015, 3, 106-135 (2015).
12. V.L. Gorokhov, Y.V. Baryshev, P. Teerikorpi, V.V. Vitkovsky, S.I. Shirokov. *Soft Measurements and Computing*, 38, 1, 28-59 (2021).
13. A.G. Podvesovsky, R.A. Isaev. *International Journal of Open Information Technologies*, 7, 6. 35-61 (2019), DOI: 10.26583/sv.12.4.01.
14. Y.Y. Linke. *Probability Theory and Its Applications*, 62, 3, 468-498 (2017), DOI: 10.4213/tpv5122.
15. S.I. Noskov. *Bulletin of the Voronezh State University*, 2021, 2, 153-160 (2021), DOI: 10.17308/sait.2021.2/3511.
16. S.I. Noskov. *Mathematical Modeling*, 32, 11, 70–78 (2020), DOI: 10.20948/mm-2020-11-06.
17. S.I. Noskov, E.S. Popov. *Bulletin of the Technological University*, 27, 3, 101-104 (2024).
18. S.I. Noskov. *Herald of Technological University*, 25, 10, 92-94 (2022).
19. E.Z. Demidenko. *Linear and nonlinear regressions*, Finance and Statistics, Moscow, 1981. 302 p.
20. A.V. Baenkhayeva, M.P. Bazilevsky, S.I. Noskov. *Fundamental Research*, 2016, 10, 9-14 (2016).
21. Y.N. Roytenberg. *Automatic Control*, Nauka, Moscow, 1978. 552 p.
22. S.I. Noskov. *Technology of modeling objects with unstable functioning and uncertainty in data*, Oblinformpechat, Irkutsk, 1996. 320 p.
23. *Industry of Russia. 2005: Stat.sb.*, Rosstat, Moscow, 2006. 460 p.
24. *Industry of Russia. 2010: Stat.sb.*, Rosstat, Moscow, 2010. 453 p.
25. *Industrial production in Russia. 2016: Stat.sb.*, Rosstat, Moscow, 2016. 347 p.
26. *Industrial production in Russia. 2019: Stat.sb.*, Rosstat, Moscow, 2019. 286 p.
27. *Industrial production in Russia. 2023: Stat.sb.*, Rosstat, Moscow, 2023. 259 p.
28. *Industrial production [Electronic resource]*, URL: https://rosstat.gov.ru/enterprise_industrial (date of circulation 09.15.2024).
28. S.I. Noskov. *Models, systems, networks in economics, technology, nature and society*. 2023, 4, 154-162 (2023), DOI: 10.21685/2227-8486-2023-4-10.
29. S.I. Noskov. *Models, systems, networks in economics, technology, nature and society*. 2023, 4, 154-162 (2023), DOI: 10.21685/2227-8486-2023-4-10.

References

1. V. Dorugade, D.N. Kashid. *Applied Mathematical Sciences*, 4, 9, 447–456 (2010).
2. O.G. Alma. *Int. J. Contemp. Math. Sciences*, 6, 9, 409-421 (2011).
3. A.F. Lukman, K. Ayinde, S.S. Kuhn, E.T. Adewuyi. *Modeling and Simulation in Engineering*, 2019, 1, DOI: 10.1155/2019/6342702.
4. H. Liang, H. Wu. *Journal of the American Statistical Association*, 103, 48, 1570-1583 (2008), DOI: 10.1198/016214508000000797.
5. J. DiNardo, J.L. Tobias. *Journal of Economic Perspectives*, 15, 4, 11–28 (2001), DOI: 10.1257/jep.15.4.11.
6. S. Nkurunziza, S.E. Ahmed. *Statistica Neerlandica*, 65, 4, 387-406 (2011), DOI: 10.1111/j.1467-9574.2011.00491.x.
7. M. Spiess, A. Hamerle. *Computational Statistics & Data Analysis*, 33, 4, 439-455 (2000), DOI: 10.1016/S0167-9473(99)00065-1.

© **С. И. Носков** – д-р техн. наук, проф., профессор кафедры «Информационные системы и защита информации», Иркутский государственный университет путей сообщения, Иркутск, Россия, sergey.noskov.57@mail.ru; **С. В. Беляев** – магистрант кафедры «Информационные системы и защита информации», Иркутский государственный университет путей сообщения, bsv2001@list.ru.

© **S. I. Noskov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Department of Information Systems and Information Security, Irkutsk State Transport University, Irkutsk, Russia, sergey.noskov.57@mail.ru; **S. V. Belyaev** – Master-student of the department of Information Systems and Information Security, Irkutsk State Transport University, bsv2001@list.ru.

ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УДК 677.027.4.047.42:677.042.2

DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_11_211

Л. С. Петрова, З. А. Константинова, А. А. Соловьёва,
Е. Л. Владимирцева, О. И. ОдинцоваПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СОРБЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА
ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ И КЕРАТИНСОДЕРЖАЩИМИ ТЕКСТИЛЬНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ*Ключевые слова: ионы серебра, синтетические полиэлектролиты, антимикробная отделка, целлюлозные и шерстяные текстильные материалы, кинетика сорбции.*

В настоящей работе решается проблема выбора интенсификатора сорбции ионов серебра текстильными материалами из природных волокон для получения в результате изделий медицинского назначения. Проведенные исследования были нацелены на изучение процесса сорбции ионов серебра (Ag^+) натуральными текстильными материалами, такими как целлюлозные (лен, хлопок) и шерстяные волокна. Основной задачей является выбор интенсификатора сорбции Ag^+ волокнами для повышения эффективности их антимикробного действия, а также анализ воздействия различных препаратов на скорость и параметры этого процесса. В работе оценивается влияние структуры волокнистых материалов на процесс сорбции ионов серебра. Проводится серия экспериментов по модификации волокон синтетическими полиэлектролитами. Среди использованных полиэлектролитов были полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) и Акремон ЛК 2 - тройной сополимер акриловой, метакриловой и малеиновой кислот, а также их соли. При выборе полиэлектролитов для эксперимента важным фактором был заряд, который они приобретали при растворении в воде: например, Акремон ЛК 2 является анионоактивным полиэлектролитом, а ВПК-402 обладает высоким катионным зарядом. Эксперименты по изучению кинетики сорбции ионов серебра проводились методом раствора ограниченного объема в статических условиях из водных растворов нитрата серебра при перемешивании и термостатировании. На основе полученных данных построены кинетические кривые сорбции и рассчитаны сорбционные показатели процесса. Результаты исследования показали, что при взаимодействии ионов серебра с неактивированными натуральными материалами максимальную сорбционную способность проявляет шерстяное волокно, за ним следуют хлопчатобумажные и льняные ткани. Это говорит о потенциале шерсти как эффективного сорбента для ионов серебра. Доказано интенсифицирующее действие анионного полиэлектролита на поглощение серебра всеми видами волокна. Обработанные препаратами серебра в сочетании с полиэлектролитами текстильные материалы обладают высокими антибактериальными характеристиками. Отделка отличается хорошей устойчивостью к мокрым обработкам. Показана целесообразность предварительной активации текстильных материалов катионным полиэлектролитом, что позволяет получать высококачественную антимикробную отделку текстильных материалов.

L. S. Petrova, Z. A. Konstantinova, A. A. Solov'yova,
E. L. Vladimirtseva, O. I. OdintsovaAPPLICATION OF POLYELECTROLYTES TO ENHANCE SORPTION OF SILVER IONS
BY CELLULOSIC AND KERATIN-CONTAINING TEXTILE MATERIALS*Keywords: silver ions, synthetic polyelectrolytes, antimicrobial finishing, cellulose and wool textile materials, sorption kinetics.*

This work solves the problem of choosing an intensifier for the sorption of silver ions by textile materials made from natural fibers to obtain medical products as a result. The conducted studies were aimed at studying the process of sorption of silver ions (Ag^+) by natural textile materials, such as cellulose (linen, cotton) and wool fibers. The purpose of the study was to identify the patterns and features of this process, taking into account the chemical structure and structural organization of materials. In addition, an important task was to determine the conditions under which the maximum sorption capacity of fibers with respect to silver ions can be achieved. One of the key aspects of the study was the analysis of the kinetics of sorption of silver ions by various textile materials. To increase the sorption activity of the materials, they were modified with synthetic polyelectrolytes. Among the polyelectrolytes used were polydiiallyldimethylammonium chloride (PDADMACH) and Acremon LK 2 - a ternary copolymer of acrylic, methacrylic and maleic acids, as well as their salts. When choosing polyelectrolytes for the experiment, an important factor was the charge that they acquired when dissolved in water: for example, Acremon LK 2 is an anionic polyelectrolyte, and VPK-402 has a high cationic charge. Experiments to study the kinetics of sorption of silver ions were carried out using a limited volume solution method under static conditions from aqueous solutions of silver nitrate with stirring and thermostating. Based on the data obtained, sorption kinetic curves were constructed and the sorption parameters of the process were calculated. The results of the study showed that when silver ions interact with non-activated natural materials, wool fiber exhibits the maximum sorption capacity, followed by cotton and linen fabrics. This indicates the potential of wool as an effective sorbent for silver ions. The intensifying effect of anionic polyelectrolyte on the absorption of silver by all types of fiber has been proven. Textile materials treated with silver preparations in combination with polyelectrolytes have high antibacterial characteristics. The finish has good resistance to wet treatments. The feasibility of preliminary activation of textile materials with a cationic polyelectrolyte has been shown, which allows obtaining high-quality antimicrobial finishing of textile materials.

Введение

В настоящее время разработка антимикробных тканей является одним из наиболее важных и наукоемких направлений научных исследований, открывающим широкое поле для разработки и практической реализации новых технологий. Наиболее распространенным вариантом получения антибактериальной отделки закономерно считается применение серебросодержащих препаратов (Ag). [1-3]. Серебро, как известный натуральный антисептик, обладает уникальной способностью подавлять большинство болезнетворных микроорганизмов, включая вирусы и грибки [3-5]. Его антибактериальные свойства способствуют созданию специфической защиты для человеческого организма, особенно важной в условиях сниженного иммунитета. Серебро уже давно применяется в медицине и бытовых товарах благодаря своим уникальным свойствам. Однако современные технологии позволяют интегрировать его в текстильные материалы, что открывает новые перспективы для создания функциональной одежды и других текстильных изделий. Эффективность антимикробного действия серебра или его соединений зависит от высвобождаемого биоактивного иона серебра (Ag⁺) и его воздействия на клеточные мембраны патогенных микроорганизмов [4-6]. Металлическое серебро и неорганические соединения серебра ионизируются в присутствии воды, биологических жидкостей или тканевого экссудата. Ион серебра проявляет биологическую активность и легко взаимодействует с белками, аминокислотами, анионами и рецепторами на поверхности клеток млекопитающих и эукариот. Существует теория, что чувствительность бактерий (и, возможно, грибов) к серебру обусловлена генетически и связана с уровнями внутриклеточного поглощения серебра и его способностью взаимодействовать и необратимо денатурировать ключевые ферментные системы. Серебро обладает низкой токсичностью для организма человека, и ожидается минимальный риск из-за клинического воздействия при вдыхании, приеме внутрь, нанесении на кожу или урологическим или гематогенным путем.

Одежда с антимикробной отделкой на основе серебра может помочь в борьбе с различными инфекциями и уменьшить риск заражения. Такие материалы особенно полезны для людей с ослабленным иммунитетом или работающих в условиях повышенного риска контакта с бактериями и вирусами. Благодаря инновационным технологиям, использование серебросодержащих препаратов в текстильных материалах становится более эффективным и долговечным, что открывает новые возможности для развития функциональной одежды, способной обеспечить не только комфорт и стиль, но и дополнительный уровень защищенности.

Таким образом, интеграция серебра в текстильные материалы представляет собой перспективное направление развития современной индустрии одежды и текстиля, обеспечивая новые возможности для создания продуктов, способствующих поддержанию здоровья и безопасности потребителей.

Для создания материалов и изделий с антисептическими свойствами существует целый ряд технологий, которые позволяют достигнуть этой цели. Один из основных методов заключается в интеграции частиц серебра в структуру волокон на этапе формования или прядения [7,8]. Кроме этого, существует иной подход, который заключается в обработке уже изготовленных изделий специальными составами, включающими различные антисептики и антибактериальные вещества, а также компоненты, позволяющие зафиксировать их на волокне. Такой метод также эффективен и позволяет создавать материалы с долгосрочной антисептической защитой [2,3, 6-10]. Первый способ находит широкое применение при выпуске синтетических волокон, модифицированных на стадии производства веществами или наночастицами, угнетающими развитие патогенной микрофлоры. С натуральными волокнами такой вариант не осуществим, поэтому используется в основном второй способ. Вместе с тем, несмотря на возрастающую популярность синтетического волокна, с нашей точки зрения перспективным является придание антибактериальных свойств изделиям из натуральных волокон. Известно, что такие материалы отличает высокая гидрофильность, воздухопроницаемость, они обладают не только приобретенной, но и природной бактерицидностью, которая может быть усилена в процессах заключительной отделки.

Благодаря специфике строения волокнообразующих полимеров, натуральные волокна обладают сравнительно высокой сорбционной активностью по отношению к водорастворимым веществам. Высокая смачивающая способность, большой внутренний объем определяют условия для эффективного поглощения растворенного в воде активного компонента. Эффективность сорбции также зависит от состояния поверхности волокна, ее микрорельефа, заряда, присутствия вспомогательных веществ, и, наконец, от капиллярных особенностей конкретного материала (ленты, пряжи, ткани, трикотажного полотна и др.) [10,11].

Вместе с тем, существуют способы увеличить уровень поглощения волокном препаратов и прочность их закрепления. В первую очередь это изменение заряда поверхности, сокращение толщины двойного электрического слоя (ДЭС), возникающего при помещении волокнистого материала в водную среду, для чего при отделке тканей применяются поверхностно-активные (ПАВ) и текстильно-вспомогательные вещества (ТВВ) [12].

Таким образом, задачей данного исследования является выбор интенсификатора сорбции ионов серебра текстильными материалами из природных волокон, а также анализ воздействия различных препаратов на скорость и параметры этого процесса. Для достижения поставленной цели проведены серии экспериментов с использованием различных типов натуральных волокнистых материалов, таких как хлопок, лен, шерсть и оценено влияние структуры волокнистых материалов на процесс сорбции ионов серебра (Ag⁺).

Методика эксперимента

В работе использованы целлюлозные и белковые текстильные материалы - отбеленные в условиях производства хлопчатобумажная ткань бязь, арт. 262 и льняное полотно, а также промытая шерстяная ровница.

Объектами исследования были нитрат серебра (AgNO_3), глюкоза квалификации «х.ч.». Для создания оболочек применялись синтетические полиэлектролиты:

– полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ), торговое название ВПК-402, также известный как катионный полиэлектролит (КПЭ) по техническому условию 2227-184-00203312-98, представляет собой вещество с молекулярной массой $\sim 3 \times 10^5$. Этот полимер выглядит как однородная жидкость от бесцветной до желтой. Важно отметить, что в ней содержится не менее 25% основного вещества, а содержание хлористого натрия не превышает 10%. Его вязкость составляет не менее $2 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, а уровень рН колеблется в пределах от 5 до 8. [10];

– Акремон LK 2 - тройной сополимер акриловой, метакриловой и малеиновой кислот и их солей, полностью нейтрализованный, молекулярная масса ≈ 40000 , используется при производстве лаков и красок.

Выбор полиэлектролитов для проведения эксперимента обусловлен рядом причин, важнейшими из которых является разноименность их зарядов. Выше уже отмечено, что ВПК-402 – катионный полиэлектролит [13]. В отличие от него Акремон LK 2 является анионоактивным препаратом. Кроме того, оба препарата хорошо растворяются в воде, устойчивы в широком диапазоне температур, практически не пахнут, малоопасны с экологической точки зрения.

Процесс подготовки целлюлозного текстильного материала включал в себя несколько этапов. Сначала образцы материала пропитывали растворами полиэлектролитов, где концентрация варьировалась от 1 до 10 г/л. После пропитки материалы отжимали до 100 % и подвергали воздействию горячего воздуха при температуре 110 градусов в течение 2-10 минут для закрепления свойств.

Шерстяной текстильный материал использовался в виде волокна, сформированного в неспрессованный холст. При модификации шерсти полиэлектролитом ее сначала высушивали до постоянной массы, а потом нагревали в растворе в присутствии Акремон LK 2 или ПДАДМАХ в соответствующих концентрациях. Изучение процесса сорбции ионов серебра осуществляли в статических условиях из водных растворов нитрата серебра при перемешивании и термостабировании.

Исследование кинетики сорбции ионов серебра проводилось с использованием метода ограниченного объема раствора [14]. Для этого в пробирки помещали навески сорбентов массой 0,1 г и заливали их 10 мл водного раствора нитрата серебра с начальной концентрацией в диапазоне от $2,5 \times 10^{-4}$ до $3 \times 10^{-4} \text{ л}^{-1}$. Пробы выдерживали до установления равновесия между сорбентом и раствором. После этого раствор отделяли от сорбента путем фильтрования и определяли в нем текущую концентрацию ионов металлов

(C_t) с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Сатурн». Погрешность прибора «Сатурн» при измерении концентрации ионов металлов составляет 3 %. Также в эксперименте учитывалась общая погрешность, которая не превышала 10 % [15]. Для расчета сорбционной емкости материала в каждый момент времени t использовалась специальная формула. Этот параметр позволяет оценить способность материала удерживать ионы серебра в процессе сорбции.

Сорбционную емкость материала в каждый конкретный момент времени t рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{сорб}} = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V,$$

где $C_{\text{сорб}}$ – сорбционная емкость, мг/г; C_0 – начальная концентрация ионов металла, мг/л; C – концентрация ионов металла в момент времени, мг/л; m – масса навески сорбента, г; V – объем раствора, л.

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (C_e) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость:

$$C_{\text{сорб.e}} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V,$$

где $C_{\text{сорб.e}}$ – равновесная сорбционная емкость, мг/г; C_e – равновесная концентрация ионов металла, мг/л.

Степень извлечения α определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \text{ \%}.$$

Коэффициент распределения K_D рассчитывали как отношение концентрации ионов металла в фазе полимера ($C_{\text{сорб}}$) к его содержанию в растворе [15]:

$$K_D = \frac{C_{\text{сорб}}}{C_e}.$$

Для проверки степени антибактериальной устойчивости образцов материалов был использован спектрофотометрический метод. Сначала материалы обрабатывались полиэлектролитами, после чего они погружались в раствор AgNO_3 (содержание 3 г/л) с добавлением безопасного для окружающей среды вещества - глюкозы (в диапазоне от 3 до 5 г/л). Затем образцы сушили и подвергали запариванию. В результате этой процедуры материалы приобретали характерный желтовато-оранжевый оттенок, после чего количество нанесенного состава на волокно контролировалось путем измерения интенсивности окраски. Для определения количества нанесенного состава использовался прибор модели YS 3010. На длине волны 420 нм измерялся коэффициент отражения, а затем по формуле Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ) рассчитывалась функция K/S [16]:

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R - (1 - R_s)^2 / 2R_s,$$

где K - коэффициент поглощения света, колорированным волокном; S - коэффициент рассеяния этим

же волокном; R - спектральный коэффициент отражения колорированного материала; R_s - спектральный коэффициент отражения исходного материала.

Это позволяет точно оценить количество нанесенного состава на поверхность материала и контролировать процесс обработки.

Антибактериальную активность отделанных материалов оценивали методом «дисков». Были использованы следующие культуры: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, полученные в бактериологической лаборатории областного противотуберкулезного диспансера им. М. Б. Стоюнина (г. Иваново). [17-19]. В качестве основного тест-микроба выбрали культуры стафилококков, которые представляют собой грамположительные неподвижные аэробные или факультативные анаэробные кокки, принадлежащие к классу микробов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1-3 представлены кривые изменения содержания ионов серебра на материалах в зависимости от времени сорбции.

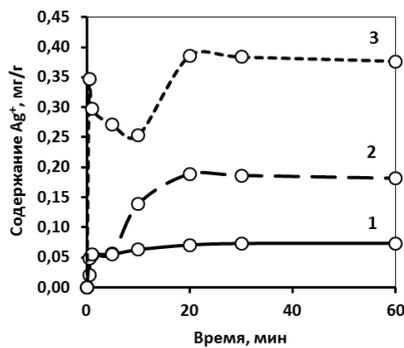


Рис. 1 – Сорбция ионов Ag^+ хлопчатобумажным текстильным материалом: 1 – исходный; 2 – с ПДАДМАХ; 3 – с Акремоном LK-2

Fig. 1 – Sorption of Ag^+ ions by cotton textile material: 1 - initial; 2 - with polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMACh), PDADMACh; 3 - with Acremon LK-2

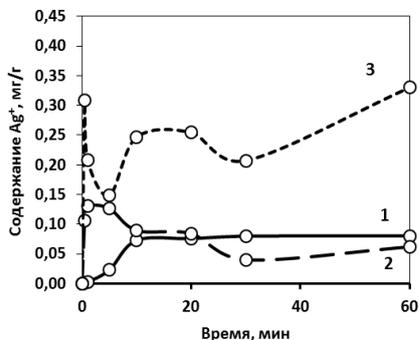


Рис. 2 – Сорбция ионов Ag^+ льняным текстильным материалом: 1 – исходный; 2 – с ПДАДМАХ; 3 – с Акремоном LK-2

Fig. 2 – Sorption of Ag^+ ions by linen textile material: 1 - initial; 2 - with PDADMACh; 3 - with Acremon LK-2

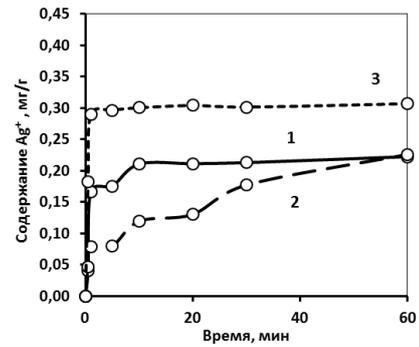


Рис. 3 – Сорбция ионов Ag^+ шерстяным текстильным материалом: 1 – исходный; 2 – с ПДАДМАХ; 3 – с Акремоном LK-2

Fig. 3 – Sorption of Ag^+ ions by woolen textile material: 1 - initial; 2 - with PDADMACh; 3 - with Acremon LK-2

Во всех экспериментах отмечается высокая скорость диффузии ионов серебра к поверхности материала и последующей сорбции - в первые 30 сек. происходит резкое увеличение содержания Ag^+ на волокне. Далее на необработанных полиэлектролитами волокон наблюдается постепенное увеличение количества сорбированного серебра до достижения состояния равновесия между раствором и волокном. Известно, что природный волокнистый материал обладает электрокинетическим зарядом и развитой удельной поверхностью, которые определяют его сорбционную активность по отношению к ионам металла. Экспериментально установлено, что в такой ситуации наибольшей сорбционной ёмкостью обладает шерстяная ровница. Можно предполагать, что в соответствии с современной теорией образования у поверхности волокон двойного электрического слоя (ДЭС), потенциальный барьер у шерстяного материала ниже, чем у целлюлозных волокон и легче преодолевается активными частицами. В общем случае у исходного волокна предел насыщения ионами серебра достигается через 10-20 минут.

У обработанных полиэлектролитами материалов наблюдается несколько иная картина. Присутствие полиэлектролита изменяет поверхностный заряд волокна и, следовательно, может влиять на скорость и величину поглощения частиц серебра, интенсифицируя или, наоборот, снижая уровень сорбции.

Так, количество ионов серебра на обработанных Акремоном LK-2 волокнистых материалах, увеличившись в первые 30-60 сек., в последующие 5-10 мин падает, тем не менее, превышая уровень исходного волокна. Впоследствии содержание Ag^+ возрастает до прежнего значения и даже несколько превышает его. Вероятнее всего падение обусловлено деформацией ДЭС при встраивании в него отрицательно заряженного полиэлектролита и образования «окон» и «каверн» для продвижения к поверхности ионов Ag^+ . В любом случае, присутствие как на целлюлозных, так и на белковых волокнах Акремона LK-2 заметно увеличивает их сорбционную ёмкость по отношению к ионам серебра.

В отличие от него, влияние на эффективность закрепления частиц серебра ПДАДМАХ неоднородно. Для хлопчатобумажной ткани наблюдается заметное увеличение содержания Ag^+ , для льняного и шерстяного материалов оно, напротив, снижается. По нашему мнению, объяснение этому факту следует искать в структурных различиях между волокнистыми материалами. Так, известно, что даже после проведения многоуровневых подготовительных операций, льняное волокно содержит значительное количество сопутствующих веществ – пектиновых, гемицеллюлоз, лигнина – имеющих более аморфное и разветвленное строение, чем целлюлоза и соответственно эффективно взаимодействующих с положительно заряженными ионами [20-23]. Наличие ПДАДМАХ экранирует исходный заряд, снижая, таким образом, сорбционную активность льняного материала.

Что же касается шерстяного волокна, то после обработки катионным полиэлектролитом сорбция им ионов серебра в первый момент также снижается. Вероятно этот эффект связан с возможным конкурирующим действием положительно заряженного препарата. Однако вследствие амфотерного характера кератина, этот эффект постепенно нивелируется, и, в результате, количество сорбированного обработанным волокном Ag^+ сравнивается с исходным.

Полученные результаты доказывают влияние природы волокнистой матрицы и заряда полиэлектролита на скорость осаждения Ag^+ . В общем случае следует отметить однозначное интенсифицирующее действие Акремона LK-2 на поглощение серебра всеми видами волокна и ПДАДМАХ с хлопчатобумажным волокном.

С данными по содержанию ионов серебра на волокнистом материале хорошо коррелируют результаты оценки остаточного содержания Ag^+ в растворе. При анализе кинетических кривых изменения концентрации ионов серебра в растворе, обращает на себя внимание факт их плавного снижения (Рис. 4,5) в отличие от скачкообразного прироста их на волокне (Рис.1,3). Это также косвенно указывает на определяющую роль полиэлектролитов при активации волокнистого сорбента.

Установленные в ходе эксперимента закономерности были подтверждены при нанесении частиц серебра на текстильный материал. Процесс начинался с пропитки материала полиэлектролитом, за которой следовало плюсование раствором $AgNO_3$ (3 г/л) с добавлением экологически безопасного восстановителя – глюкозы в концентрации 3-5 г/л. После этого образцы либо сушили, либо подвергали запариванию или термообработке. В результате обработки материала, отметили изменение цвета образцов с желтого до оранжевого, что свидетельствовало о наличии нанесенных частиц серебра на поверхности текстиля. Это позволило оценить содержание серебра на волокне косвенным путем, основываясь на интенсивности окраски каждого образца. Полученные результаты были представлены в виде таблицы (Табл. 1).

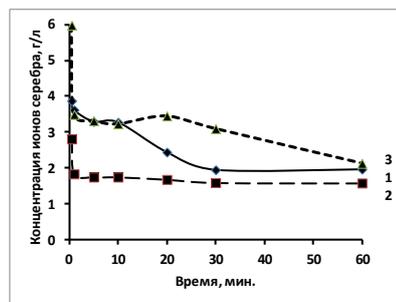


Рис. 4 – Влияние на относительное содержание ионов серебра в растворе времени выдержки в нем хлопчатобумажного текстильного материала: 1 – исходных; обработанных 2 - Акремоном LK-2; 3 - ВПК-402

Fig. 4 – Influence on the relative content of silver ions in the solution of the time of exposure in it of cotton textile material: 1 - initial; treated with 2 - Acremon LK-2; 3 - VPK-402

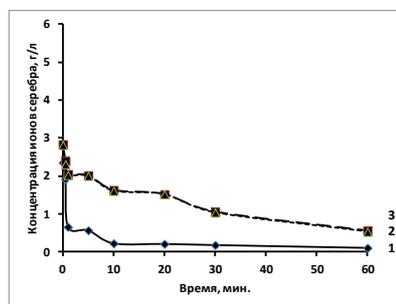


Рис. 5 – Влияние на относительное содержание ионов серебра в растворе времени выдержки в нем шерстяного текстильного материала: 1 – исходных; обработанных 2 - Акремоном LK-2; 3 - ВПК-402

Fig. 5 – Effect on the relative content of silver ions in the solution of the time of exposure of woollen textile material: 1 - initial; treated with 2 - Akremon LK-2; 3 - VPK-402

Для целлюлозных текстильных материалов проведены эксперименты с различными методами отделки, и наилучшие результаты в плане интенсивности окраски были достигнуты при использовании варианта IV. В данном варианте образец предварительно пропитывался раствором катионного полиэлектролита, затем обрабатывался препаратом серебра и подвергался запариванию. Однако, несмотря на интенсивность окраски, отделка в этом случае не обладала достаточной стойкостью к влажно-тепловым воздействиям. Поэтому для достижения лучших результатов рекомендуется использовать вариант I.

Шерстяное волокно приобретает отделку высокого качества при использовании технологического режима VI. Этот режим включает в себя предварительную пропитку образца анионным полиэлектролитом, что способствует ускоренному формированию прочного бактерицидного покрытия. Полученная отделка обладает уникальной устойчивостью на протяжении 5-7 циклов стирки, что является важным критерием при выборе материалов для текстильной промышленности.

Таблица 1 – Влияние состава пропиточной композиции на технические результаты отделки целлюлозных тканей**Table 1 – Effect of impregnation composition on technical results of finishing of cellulose fabrics**

Материал	Варианты обработки		Интенсивность окраски образца, K/S		Устойчивость эффекта к мокрым обработкам, балл	
			х/б ткань	льняная ткань	стирке №1	поту
целлюлозный материал	Акремон В1 -10г/л Сушка	I	3,4	3,5	5/5	5/5
	Акремон В1 (10г/л) Термообработка при 80°C	II	3,1	3,0	5/4	3/4
	Акремон В1 (10г/л) Термообработка при 100°C	III	3,2	3,3	5/4	4/4
	Акремон В1 (10г/л) Запаривание	IV	3,9	3,7	4/3	3/4
шерстяное волокно	Акремон В1 (5г/л), Сушка	V	0, 59		4/4	4/4
	Акремон В1 (5 г/л) Запаривание	VI	4,5		5/4	5/5
	Акремон В1 (5 г/л) Термообработка при 120°C	VII	3,2 (жесткий гриф)		4/4	4/4
	Акремон В1 (5 г/л) Термообработка при 100°C	VIII	2,8		4/4	4/3

Для практического подтверждения полученных результатов в работе были проведены исследования устойчивости выполненной по оптимальным режимам отделки к патогенным микроорганизмам различной бактериальной природы. Испытания антибактериальных свойств проводили по зонам ингибирования роста микробных культур вокруг образцов по методу «дисков». Для оценки применялись два вида стафилококков - коагулаза-отрицательный эпидермальный стафилококк *Staphylococcus epidermidis* и грамположительный золотистый стафилококк *Staphylococcus aureus*, а так же грамотрицательная палочковидная бактерия *Escherichia coli* [19, 20]. Культуры были предоставлены бактериологической лабораторией областного противотуберкулезного диспансера им. М. Б. Стоюнина (г. Иваново). Эти виды стафилококков и кишечная палочка являются одними из самых распространенных представителей микрофлоры, сопровождающих человека и способных вызывать ряд достаточно тяжелых заболеваний. (Табл.2).

Таблица 2 – Антибактериальные свойства обработанных по оптимальным режимам материалов**Table 2 – Antibacterial properties of materials treated according to optimal conditions**

	Зона подавления роста микроорганизмов, мм		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Staphylococcus epidermidis</i>
Целлюлозный материал	8-10	10-12	2-3
Шерстяное волокно	7-9	8-10	3-5

Проведенные в работе эксперименты показали, что текстильные материалы, обработанные с использованием предложенной технологии, обладают повышенной антибактериальной активностью по отношению к *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* и неплохой к *Staphylococcus epidermidis*.

Таким образом, разработанные методы обработки материалов не только улучшают их характеристики, но также способствуют созданию более гигиеничных и безопасных изделий для конечных пользователей.

Выводы

В ходе проведенного исследования было установлено, что при поглощении ионов серебра неактивированными натуральными материалами, максимальный уровень сорбции ионов демонстрирует шерстяное волокно, далее соответственно хлопчатобумажная и льняная ткани.

Доказано интенсифицирующее действие анионного полиэлектролита на поглощение серебра всеми видами волокна. После обработки им степень извлечения ионов серебра из растворов, составляет: шерстью – 99%, льном – 57%, хлопком – 65%.

Обработанные препаратами серебра в сочетании с полиэлектролитами текстильные материалы обладают высокими антибактериальными характеристиками. Отделка отличается хорошей устойчивостью к мокрым обработкам.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР, тема № FZZW-2023-0008 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671

Литература

1. О.А. Баранова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов, Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности, **23**, 1, 37-39(2014).
2. Л.С. Петрова, З.А. Яминзода, О.И. Одинцова, Е.Л. Владимирцева, А.А. Соловьёва, А.С. Смирнова, Российский химический журнал. **65**. 2. 67-82 (2021).
3. Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева, Вестник Казанского технологического университета, **6**, 14, 170-172 (2012).
4. Э.Ш. Савадян, В.М. Мельникова, Г.П. Беликов, Антибиотики и химиотерапия, **34**, 11, 874-878 (1989).
5. Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева, Вестник Казанского технологического университета, **6**, 7, 125-128 (2012).
6. O.L. Shanmugasundaram, Textile Review, **11**, 135-139 (2009).
7. Е.А. Панкова, И. Ш. Абдуллин, В. А. Усенко, Известия ВУЗов Технология легкой промышленности, **2**, 77-80 (2011).
8. А.А. Гребенкин, С.В. Зверлин, А.Е. Макаров, Вестник СанктПетербургского государственного университета технологии и дизайна, **3**, 40-42. (2010).
9. М. К. Халиуллина, Э. А. Гадельшина, Вестник Казанского технологического университета, **17**, 8, 87-91, (2014).
10. О.И. Одинцова, Е.Л. Владимирцева, О.В. Козлова, С.В. Смирнова, А.А. Липина, Л.С. Петрова, К.А. Ерзунов, З.А. Константинова, А.Р. Зимнуров, Ф.А. Быков, А.Г. Мельников, Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология, **66**, 7, 173-184, (2023).
11. В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Панматченко, Ю.В. Крыжановская, Технические свойства полимерных материалов, Профессия, Санкт-Петербург, 2003. 240 с.
12. К. Е. Перепелкин, Структура и свойства волокон, Химия, Москва, 1985. 208 с.
13. R. Tsekov., Ann. Univ. Sofia, Fac. Chem., Sofia University Press, Bulgaria. 2011, С.177-183.
14. Д.А. Топчиев, Ю.А. Малкандуев, Катионные полиэлектролиты: получение, свойства и применение, Академкнига, Москва, 2004. 232 с.
15. Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник, Равновесие и кинетика ионного обмена, Химия, Ленинград, 1970. 336 с.
16. С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров, Методы оптимизации эксперимента в химической технологии, Высшая школа, Москва, 1985. 327 с.
17. Справ.под ред. Г.Е. Кричевского, Методы исследования в текстильной химии, Легпромбытиздат, Москва, 1993. 401 с.
18. ГОСТ 9.060-75. ЕСЗКС. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению, Изд-во стандартов, Москва, 1975. 9 с.
19. ГОСТ 9.048-89. ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов, Изд-во стандартов, Москва, 1989. 22 с.
20. И. Я. Калонтаров, В. Л. Ливерант, Придание текстильным материалам биоцидных свойств и устойчивости к микроорганизмам, Дониш, Душанбе, 1981. 198с.
21. Ю. С. Оводов, Биоорганическая химия, **35**, 3, 293-310, (2009).
22. М. С. Дудкин, В. С. Громов, Н. А. Ведерников, Гемиллюлозы, Зинатне, Рига, 1991. 480 с.
23. M. A. O'Neill, D. Warrenfeltz, K. Kates, J. Biol. Chem., **271**, 22923-22930, (1996).

References

1. O.A. Baranova, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov, *Izvestiya vysshee obrazovaniya. Technology of light industry*, **23**, 1, 37-39(2014).
2. L. S. Petrova, Z. A. Yaminzoda, O. I. Odintsova, E. L. Vladimirtseva, A.A. Solovyova, A.S. Smirnova, *Russian Chemical Journal*. **65**. 2. 67-82 (2021).
3. Yu.A. Bukina, E.A. Sergeeva, *Herald of Kazan Technological University*, **6**, 14, 170-172 (2012).
4. E.Sh. Savadyan, V.M. Melnikova, G.P. Belikov, *Antibiotics and Chemotherapy*, **34**, 11, 874-878 (1989).
5. Y.A. Bukina, E.A. Sergeeva, *Herald of Kazan Technological University*, **6**, 7, 125-128 (2012).
6. O.L. Shanmugasundaram, *Textile Review*, **11**, 135-139 (2009).
7. E.A. Pankova, I.Sh. Abdullin, V.A. Usenko, *Izvestiya VUZov Tekhnologiya Slight Industry*, **2**, 77-80 (2011).
8. A. A. Grebenkin, S. V. Zverlin, A. E. Makarov, *Bulletin of St. Petersburg State University of Technology and Design*, **3**, 40-42. (2010).
9. M. K. Khaliullina, E. A. Gadelshina, *Herald of Kazan Technological University*, **17**, 8, 87-91, (2014).
10. O. I. Odintsova, E. L. Vladimirtseva, O.V. Kozlova, S.V. Smirnova, A.A. Lipina, L.S. Petrova, K.A. Erzunov, Z.A. Konstantinova, A.R. Zimnurov, F.A. Bykov, A.G. Melnikov, *Izvestiya vysshee obrazovaniyakh uchebovleniya. Series Chemistry and Chemical Technology*, **66**, 7, 173-184, (2023).
11. V.K. Kryzhanovskiy, V.V. Burlov, A.D. Panimatchenko, Y.V. Kryzhanovskaya, *Technical Properties of Polymeric Materials*, Profession, St. Petersburg, 2003. 240 p.
12. K.E. Perepelkin, *Structure and properties of fibres*, Chemistry, Moscow, 1985. 208 p.
13. R. Tsekov, *Ann. Univ. Sofia, Fac. Chem.*, Sofia University Press, Bulgaria. 2011, P.177-183.
14. D.A. Topchiev, Y.A. Malkanduev, *Cationic polyelectrolytes: preparation, properties and applications*, Akademkniga, Moscow, 2004. 232 p.
15. Y.A. Kokotov, V.A. Pasechnik, *Equilibrium and kinetics of ion exchange*, Chemistry, Leningrad, 1970. 336 p.
16. S.L. Ahnazarova, V.V. Kafarov, *Methods of Experimental Optimisation in Chemical Technology*, Vysshaya Shkola, Moscow, 1985. 327 p.
17. Sprav.ed. G.E. Krichevskiy, *Methods of research in textile chemistry*, Legprombytizdat, Moscow, 1993. 401 p.
18. GOST 9.060-75. ESZKS. *Fabrics. Method of laboratory tests for resistance to microbiological destruction*, Izd-vo standards, Moscow, 1975. 9 p.
19. GOST 9.048-89. ESZKS. *Technical articles. Methods of laboratory tests for resistance to mould fungi*, Izd vo Standards, Moscow, 1989. 22 p.
20. I. Y. Kalontarov, V. L. Liverant, *Giving textile materials biocidal properties and resistance to microorganisms*, Donish, Dushanbe, 1981.
21. Y. S. Ovodov, *Bioorganic Chemistry*, **35**, 3, 293-310, (2009).
22. M. S. Dudkin, V. S. Gromov, N. A. Vedernikov, *Hemicelluloses*, Zinatne, Riga, 1991. 480 p.
23. M. A. O'Neill, D. Warrenfeltz, K. Kates, *J. Biol. Chem.*, **271**, 22923-22930, (1996).

© Л. С. Петрова – канд. техн. наук, Старший преподаватель кафедры Химической технологии волокнистых материалов (ХТВМ), Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Иваново, Россия, milafck@gmail.com; З. А. Константинова – аспирант кафедры ХТВМ, ИГХТУ, miss.askhabova@mail.ru; А. А. Соловьёва – аспирант кафедры ХТВМ, ИГХТУ, mironova.anna05@mail.ru; Е. Л. Владимирцева – д-р.техн. наук, профессор кафедры ХТВМ, ИГХТУ, e-mail: elvladimirtseva@mail.ru; О. И. Одинцова – д-р.техн. наук, зав. кафедры ХТВМ, ИГХТУ, odolga@yandex.ru.

© L. S. Petrova – PhD (Technical Sci.), Senior Lecturer of the Department of Chemical Technology of Fibrous Materials (ChTFM), Ivanovo State Chemical and Technological University (ISChTU), Ivanovo, Russia, milafck@gmail.com; Z. A. Konstantinova – PhD-student of the ChTFM department, ISChTU, miss.askhabova@mail.ru; A. A. Solov'yova – PhD student of the ChTFM department, ISChTU, mironova.anna05@mail.ru; E. L. Vladimirtseva – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the ChTFM department of ChTFM, ISChTU, e-mail: elvladimirtseva@mail.ru; O. I. Odintsova – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Head of the ChTFM department, ISChTU, odolga@yandex.ru.

Все статьи номера поступили в редакцию журнала в период с 15.10.24 по 10.11.24.